Orsay
1632

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

A. BENOIT

Sujet de la thèse : Etude par orientation nucléaire des impuretés magnétiques de terres rares (Cérium et Ytterbium).

Soutenue le 13 Avril 1976 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL — Président

J. BOK
B. COOBLIN
J. FLOUQUET
A. LANDESMAN
R. TOURNIER

Examinateurs

T H E S E

présentée

A L' U N I V E R S I T E D E P A R I S-S U D

Centre d'Orsay
pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

A. BENOIT

Sujet de la Thèse : Etude par orientation nucléaire des impuretés magnétiques de terres rares (Cérium et Ytterbium).

Soutenue le 13 Avril 1976 devant la Commission d'Examen.

MM.	J. FRIEDEL	Président
	J. BOCK	Examinateurs
	B. COQBLIN	
	J. FLOUQUET	
	A. LANDESMAN	
	R. TOURNIER	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma reconnaissance au Professeur J. FRIEDEL qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a soutenu dans ce travail.

Je tiens à remercier le Docteur J. FLOUQUET qui m'a initié à la recherche et qui est pour beaucoup dans tous les résultats que j'ai obtenus.

Je remercie J. SANCHEZ qui a participé à ces expériences et a permis de préciser la thermométrie.

B. COQBLIN s'est intéressé à ce travail et je le remercie pour les discussions que j'ai pu avoir avec lui.

Messieurs P. DEMIANOZUK, F. ELIE et A. FYROLLES ont réalisé le travail technique considérable nécessaire à la réalisation de ces expériences.

Je remercie le Professeur J. BOK ainsi que les Docteurs R. TOURNIER et A. LANDESMAN pour avoir bien voulu être membre du jury ainsi que pour leurs discussions fructueuses.

C'est grâce aux facilités qui m'ont été données par l'Institut de Physique Nucléaire et notamment par le Professeur M. RIOU que ce travail a pu être réalisé. Je remercie en particulier M. LOUIS pour l'utilisation du synchro-cyclotron, M. OBERT qui a réalisé les implantations et M. BUHLER ainsi que les techniciens qui travaillent avec lui, qui nous ont toujours dépannés avec empressement.

Je remercie également tout le personnel technique du laboratoire de Physique des Solides qui a toujours su résoudre mes problèmes avec amabilité. Je tiens à remercier Mme C. SOUFFEZ pour la frappe des stencils, Mme A. TOUCHANT et Mr. D. RASSE pour les dessins ainsi que Mme H. THAISSEN et Mme Y. DUFOUR pour le tirage de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

Introduction p 1

Chapitre I - L'orientation nucléaire dans les alliages dilués 3

A - Principe de l'O.N.

1) Calcul de l'opérateur $A(\vec{u})$ 3

a) Axe de quantification - axe d'observation

b) Axe de quantification - symétrie du problème

c) Conclusion

2) Introduction du champ effectif 6

3) Résolution de quelques cas simples 7

a) Effet quadrupolaire

b) Spin libre

c) Interaction entre impuretés

d) Alliages inhomogènes

B - Impureté magnétique dans les métaux 10

1) Apparition du magnétisme

2) Effet Kondo 11

3) Effet Kondo en présence d'un terme hyperfin 13

a) résultats classiques 13

b) Etude du cas $T_K \ll T_{hyp}$ 15

c) Etude de $T_K \sim T_{hyp}$ 16

Chapitre II - Montage expérimental

1) Cryogénie 21

a) Description 22

b) Performances 23

2) Dispositif de Haute pression 26

a) Choix du système utilisé 26

b) Thermalisation 27

c) Evaluation de la pression 27

3) Mesure 29
a) Introduction 29
α) Choix du détecteur
β) Traitement des résultats
γ) Test de vérification
b) Appareillage 30
α) Analyseur
β) Sérialiseur
c) Programmation 32
d) Précision de la mesure 33
4) Thermométrie 34
a) Thermométrie par O.N. 34
b) Thermométrie par résistance au carbone 35

Chapitre III - Métallurgie 37
1) Alliages préparés par irradiation 37
a) Qualité des alliages 38
b) Résultats 39
2) Implantation ionique 39
a) Préparation des alliages 39
α) Alliages de cerium
β) Alliages d'Ytterbium
b) Concentration en impuretés et défauts 41
c) Résultats 41
α) Monocristal Mg Ce 41
β) Alliages Au Yb 43
3) Stabilisation de la phase cubique dans le Lanthane 46

Chapitre IV - Résultats

1) Un exemple de couplage faible : l'Au Yb 48

a) Effet Kondo dans l'Au Yb 48

b) Réorientation dans l'Yb^{169} 50

2) Effet Kondo et champ cristallin : le La Ce 51

a) Hamiltonien d'échange dans les terres rares 51

b) Effet du champ cristallin 53

α) Théorie de Cornut-Coqblin 53

β) Théorie de Borchi-Degenarro 54

c) Résultats expérimentaux 56

3) Propriétés supraconductrices : Al_2 La Ce 58

a) Théorie donnant les variations de la température critique 58

b) Choix de Al_2La Ce 59

c) Résultats expérimentaux 60

4) Le passage du magnétisme au non-magnétisme: le La Ce sous pression 61

a) Résultats expérimentaux 61

b) Interprétation au terme de transition 62

c) Interprétation en terme de température de Kondo 64

d) Discussion de nos résultats 64

5) Un alliage ternaire La_{1-x} Th_x Ce 66

a) Interprétation classique : pression chimique

b) Discussion de nos résultats : effet de voisinage

Références

Appendices

1) Champ magnétique dans les supraconducteurs

2) Propriété des doublets de champ cristallin

3) Propriété de l'Hamiltonien $\mathcal{H} = g\mu_B \vec{H} \vec{S} + 2 K\theta \vec{S} \vec{K}$

4) Programme de traitement des résultats.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548109_0006

INTRODUCTION

L'étude de l'interaction entre une impureté magnétique et les électrons de conduction d'un métal normal peut se faire de deux façons :

1) on peut mesurer la diffusion des électrons sur le site des impuretés en étudiant leurs propriétés de transport (résistivité, supraconductivité, pouvoir thermoélectrique...).

2) On peut essayer d'étudier directement l'effet de cette interaction par des mesures magnétiques sur l'impureté (aimantation, RPE, O.N., C.A.P., E.M. RMN).

On remarque alors, que, tandis que pour les impuretés de transition, les expériences de type 1 ont pu être menées de front avec des mesures sur l'impureté (aimantation), cela n'a souvent pas été le cas pour les terres rares du fait des difficultés à effectuer des mesures d'aimantation. En effet d'une part, il est plus difficile d'avoir des alliages très purs et l'on risque d'avoir des impuretés parasites donnant un fort signal, mais surtout, le couplage avec les électrons est en général plus faible ($T_K \lesssim 1°K$) ce qui nécessite des mesures d'aimantation à très basse température qui sont difficiles. Dans la plupart des cas d'ailleurs, l'alliage est supraconducteur, ce qui rend la mesure impossible pour de très grandes dilutions. Une mesure d'O.N. s'impose donc dans ce cas car elle est insensible aux impuretés parasites, la mesure se fait à très basse température et l'on n'est pas gêné par la supraconductivité. En effet, dans un supraconducteur de type II, dès que l'on dépasse le champ critique Hc_1 qui est en général faible, le champ extérieur pénètre presque entièrement dans la matrice (appendice).

Le but de cette étude est donc d'étudier l'effet Kondo à très basse température dans les terres rares, en utilisant la technique de l'O.N. et en comparant ces résultats avec les mesures de transport sur les électrons de conduction.

Nous pourrons ainsi mettre en évidence l'importance du champ cristallin et le fait que contrairement au cas des impuretés de transition où il apparaît des déphasages importants, la situation dans les terres rares est en général, bien décrite par un modèle ionique.

CHAPITRE I

ORIENTATION NUCLEAIRE DANS LES ALLIAGES DILUES

A - PRINCIPE DE L'ORIENTATION NUCLEAIRE

La méthode consiste à mesurer l'anisotropie du rayonnement γ émis par un atome radioactif à l'équilibre thermique. En fait le schéma de désintégration dans le cas général, comprend une cascade de niveaux intermédiaires mais si le temps de vie de ces niveaux est court devant le temps de relaxation nucléaire, l'anisotropie du rayonnement γ émis ne dépendra que de l'orientation du noyau initial.

On pourra donc décrire la probabilité d'émission d'un photon normalisé dans une direction $\vec{u}$ déterminée par :

$$W(\vec{u}) = \text{trace } (\rho \, . \, A(\vec{u}))$$

ou ρ est la matrice densité nucléaire de l'atome juste avant la désintégration et $A(\vec{u})$ un opérateur agissant sur les variables nucléaires et ne dépendant que des propriétés de la cascade de désintégration et du rayonnement émis.

Il est clair que toute l'information sur l'orientation du noyau est contenue dans la matrice densité ρ alors que l'opérateur A sera généralement connu.

1) Calcul de l'opérateur A $(\vec{u})$

a) Axe d'observation choisi comme axe de quantification. Si l'on prend l'axe $\vec{u}$ comme axe de quantification, on voit que l'opérateur A est diagonal. En effet, toute rotation autour de l'axe $\vec{u}$ conserve le nombre de photons suivant cet axe, soit:
$\text{trace}(\rho \, R_{\vec{u}} \, A(\vec{u}) \, R_{\vec{u}}) = \text{trace } (\rho \, A(\vec{u}))$

quelque soit la matrice densité ρ du système ($R_{\vec{u}}$ est l'opérateur de rotation).

On en déduit $\left[A(u),\ R_{\vec{u}}\right] = 0$.

Cet opérateur A, peut donc être développé en fonction des opérateurs tensoriels irréductibles T°_{K} (ref 1). On peut alors écrire :

$$A(\vec{u}) = \sum_{K} U_K\ F_K\ \sqrt{2\ I + 1}\ T^{\circ}_{K}\ (\vec{u})$$

Le coefficient U_K traduit l'effet des désorientations au cours des transitions précédant le photon observé et F_K dépend de l'ordre du rayonnement émis (Multipolaire électrique ou magnétique). F_K a été tabulé par Ferentz et Rozenzweig (réf 2)

U_K est donné par Blin Stoyle et M A Grace (réf 3).

En fait la somme sur K se réduit aux termes K pairs car, du fait de la parité du rayonnement γ, les $F(2\ n + 1)$ sont nuls.

Par ailleurs la somme sur K se limite à un petit nombre de termes car :

- U_K est nul si $K > 2\ I$

I étant la valeur de l'un quelconque des spins intermédiaires de la cascade.

- F_K est nul si $K > 2\ L$

où L est la parité du rayonnement émis.

Les premiers T°_{K} sont donnés en fonction de l'opérateur I_Z (Z étant l'axe $\vec{u}$) par

$$T^{\circ}_{0} = 1$$

$$T^{\circ}_{2} = \left[I_Z^2 - \frac{1}{3}\ I(I+1)\right] \frac{6\ \sqrt{5}}{\sqrt{(2I-1)2I(2I+1)(2I+2)(2I+3)}}$$

$$T^{\circ}_{4} = \left[I_Z^4 - \frac{3(2I)(2I+2)-10}{14}\ I_Z^2 + \frac{3(2I-2)2I(2I+2)(2I+4)}{560}\right]$$

$$\times \frac{210}{\sqrt{(2I-3)(2I-2)(2I-1)2I(2I+1)(2I+2)(2I+3)(2I+4)(2I+5)}}$$

b) Cas d'une symétrie cylindrique

Le résultat précédent a été établi indépendamment de la symétrie de l'hamiltonien du système. En fait, si ce dernier admet un axe de symétrie Oz, il pourra être intéressant de le prendre comme axe de quantification.

Il suffit, dans ce cas, d'effectuer une rotation d'angle $\theta = (\vec{Oz}, \vec{u})$ sur les opérateurs T_K°. On obtient alors des opérateurs tensoriels T_K^q mais, si la symétrie du problème est cylindrique, le problème se simplifie. En effet, la matrice densité sera diagonale dans la base liée à Oz et seuls nous intéresseront les éléments diagonaux de $A(\vec{u})$. Les opérateurs T_K^q ayant leurs éléments diagonaux nuls pour $q \neq 0$, on obtient le résultat suivant pour la partie diagonale de $A(\vec{u})$:

$$A_{\text{diagonale}}(\theta) = \sum_{\substack{K \\ \text{pair}}} U_K \, F_K \, \sqrt{2I+1} \;\; T_K^\circ \;\; P_K \, (\cos \theta)$$

ou P_K (cos θ) est le polynome de Legendre d'ordre K (ce résultat est dû au fait que les T_K^q se transforment par rotation comme les harmoniques sphériques).

c) En posant $B_K = \text{trace}\,(T_K^\circ \, \rho) \times \sqrt{2\ I+1}$ on obtient la formule

$$W(\theta) = \Sigma \;\; U_K \;\;\; F_K \;\;\; B_K \;\;\;\; P_K \;\; (\cos \theta)$$

qui est valable pour θ = 0 quelque soient les symétries du problème, et pour toutes les valeurs de θ si l'axe de quantification est un axe de symétrie cylindrique. La mesure ne donne donc qu'une information moyenne sur la matrice densité, ce qui représente la plus grande limitation de la méthode par rapport à une expérience d'effet Mossbauer ou de corrélations angulaires qui donnent directement l'énergie des sous-niveaux nucléaires.

En fait, on est obligé d'établir un modèle théorique à priori et de le tester en comparant, pour différentes valeurs des paramètres expérimentaux (en général, température et champ magnétique) l'anisotropie théorique avec la mesure.

Fig 1 - ANISOTROPIE DU CERIUM 137 m

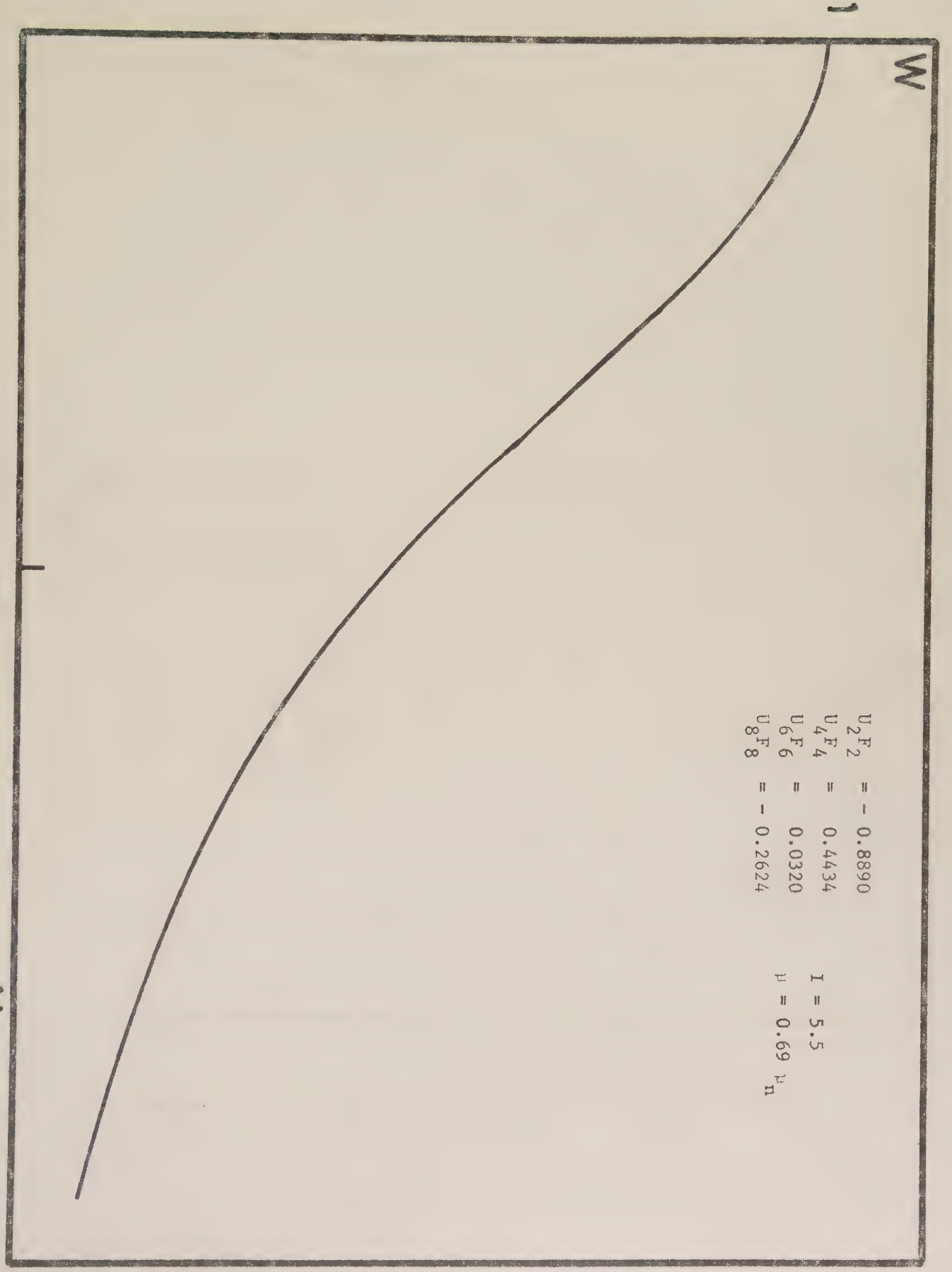


Figure 2 : Anisotropie et champ effectif en présence d'un effet quadrupolaire.

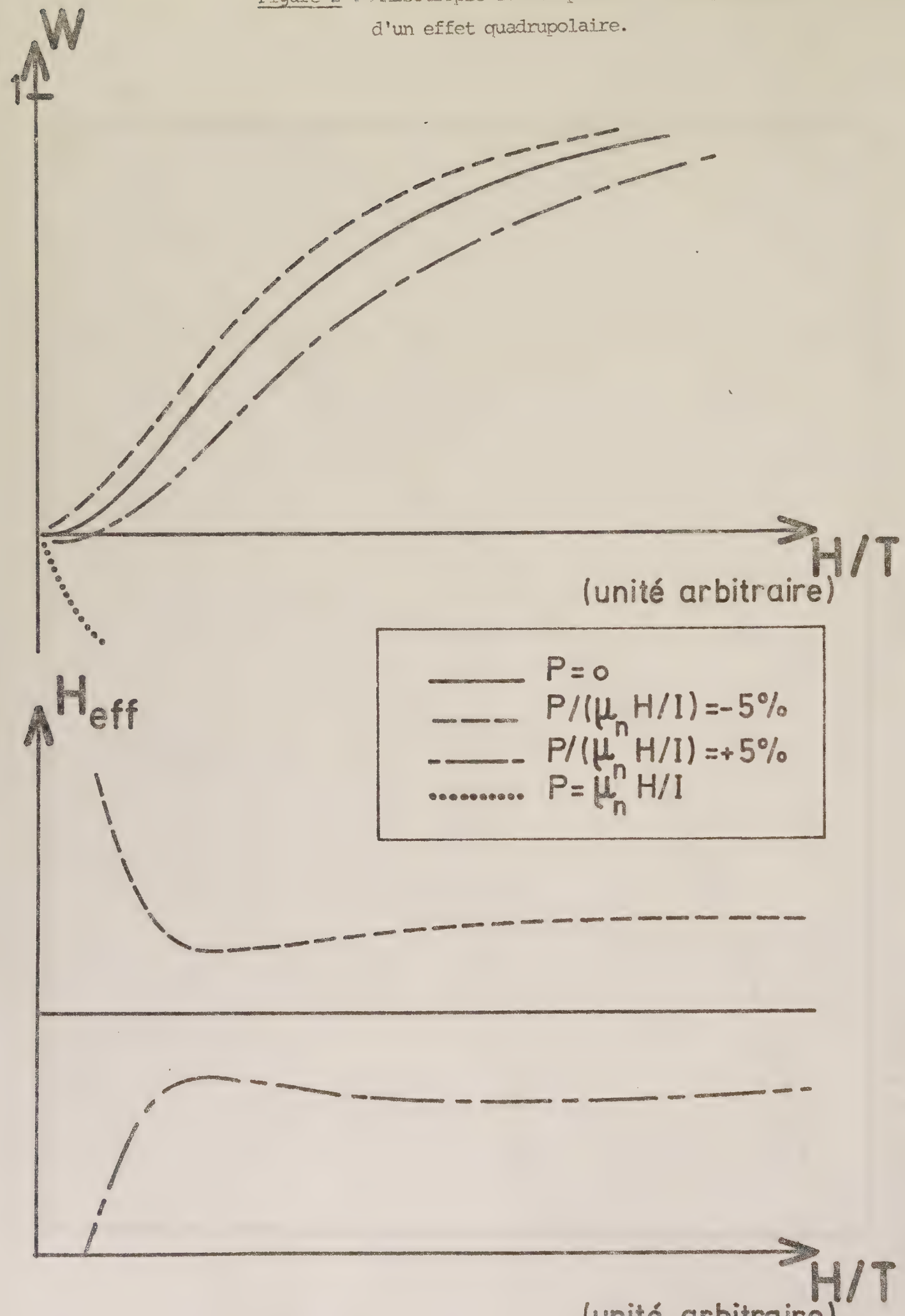
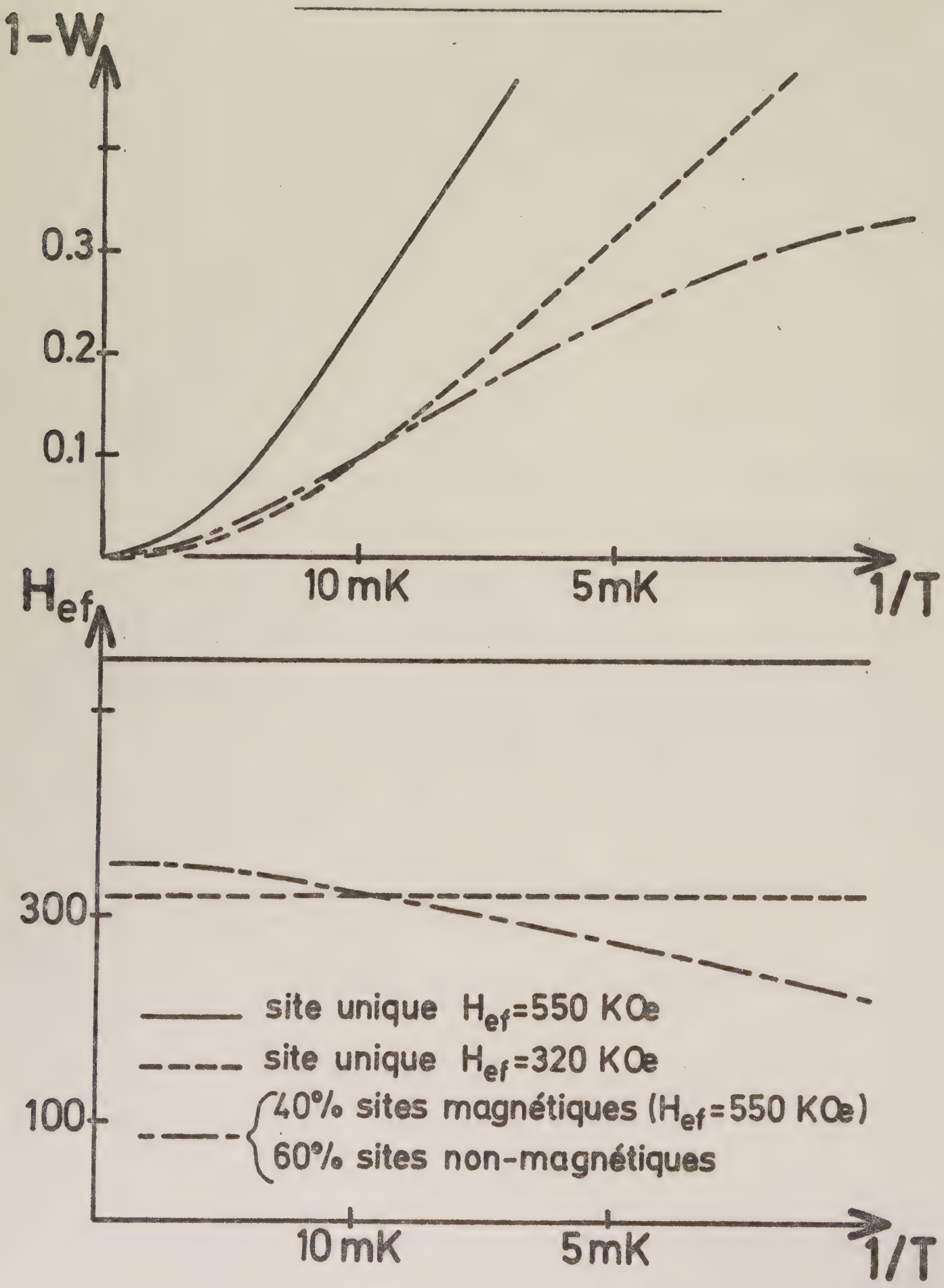


Fig 3 : ANISOTROPIE ET CHAMP EFFECTIF
SEPARATION DE DEUX SITES POUR LE CERIUM



On peut remarquer que cet hamiltonien permet, à partir de tout couple de valeur de l'anisotropie et de la température, de calculer un champ effectif dans la direction d'observation même si l'Hamiltonien exact du système est beaucoup plus compliqué.

Ce champ n'aura, en général pas de signification physique mais en fait il sera souvent plus commode de travailler sur ce champ effectif qui variera peu en température, que sur l'anisotropie qui, reflétant directement les populations des niveaux et non leurs énergies, présentera de très grandes variations en température. On procèdera donc de la façon suivante:

- à partir de l'anisotropie et de la température expérimentale, on calculera le champ effectif

- à partir d'un modèle, on calculera l'anisotropie théorique, puis le champ effectif associé que l'on comparera au champ effectif expérimental.

3) Résolution de certains cas simples

a) Effet quadrupolaire

L'Hamiltonien correspondant étant proportionnel à T_2°, l'anisotropie sera linéaire en 1/T à haute température.

Dans le cas d'un gradient quadrupolaire axial l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = P\left[I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)\right]$$

$$P = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$$

où V est le potentiel électrique créé sur le noyau de moment quadrupolaire Q et de spin I. On obtient, dans le cas où cet effet est combiné à un effet magnétique, les courbes d'anisotropie de la figure 2 a.

On peut remarquer que, alors que dans le cas P < 0, l'anisotropie varie plus vite que dans le cas magnétique, si P > 0 l'effet change de signe à haute température et pour des effets quadrupolaires importants, le fondamental à basse température n'est plus $|-\frac{1}{2}>$ et l'anisotropie ne tend plus vers la même limite.

Si l'on traduit ces effets en champs effectifs, on s'aperçoit (figure 2 b) que même pour de très petitseffets quadrupolaires, on obtient des variations très importantes du champ effectif à haute température.Lorsque les effets sont importants et si P > 0, on s'aperçoit qu'il est impossible de définir un champ effectif.

b) Spin libre

On envisage maintenant le cas d'une impureté paramagnétique isolée c'est à dire sans interaction avec les électrons de conduction et parfaitement diluée.
L'impureté peut être décrite par un modèle ionique simple et l'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = A\ \vec{I}.\vec{S} + g_n \mu_n \vec{H}\ \vec{I} + g\mu_B \vec{H}\ \vec{S}$$

A est la constante hyperfine.
$\vec{S}$ et $\vec{I}$ sont les spins électroniques et nucléaires.
$\vec{H}$ représente le champ magnétique appliqué.

Cet hamiltonien se résout exactement et on peut calculer l'anisotropie en fonction de la température pour différentes valeurs du champ appliqué.
Si l'on traduit les résultats en champ effectif, on voit que ce dernier varie très peu en température quelque soit le champ appliqué. Par contre, la variation du champ effectif avec le champ appliqué ressemble beaucoup à une courbe d'aimantation avec une saturation très nette. (voir figures 16 et 18). Cependant elle en diffère profondément car la pente initiale ne traduit pas du tout la difficulté d'aligner le spin électronique à une température donnée, mais la compétition entre le champ magnétique et le terme hyperfin, la saturation n'apparaissant qu'à des champs :

$$H >> \frac{AI}{g\ \mu_B}$$

c) Interaction entre impuretés

Nous ne discuterons pas ce problème car les interactions entre impuretés de terres-rares sont beaucoup plus faibles que celles entre impuretés de transition. En effet, dans le cas où les déphasages sont importants, le couplage résonnant avec les électrons de conduction conduit à des énergies d'interaction très importantes même à grande distance (ref 4) (dans un alliage Au Mn, on observe de tels effets à des concentrations de l'ordre de 100 ppm réf 5). Les déphasages étant très faibles dans les terres rares, nous ne verrons jamais d'effets d'interaction car les concentrations de nos alliages seront toujours plus faibles que 100 ppm .

Les calculs des effets d'interaction en O.N. sont exposés dans la thèse d'O.Taurian. (6).

d) Alliage inhomogène

Dans le cas où toutes les impuretés ne se trouvent pas dans des sites équivalents il faut se garder d'interpréter le champ effectif mesuré comme une moyenne sur les différents sites ainsi que l'on ferait dans une expérience d'aimantation. En effet l'O.N. effectue une moyenne sur l'anisotropie du rayonnement émis par les différentes impuretés. A haute température, comme cette dernière varie comme H_{ef}^2 , il faut interpréter les résultats comme une moyenne du carré du champ effectif. En fait, si l'on peut faire une analyse en température de l'anisotropie, on peut séparer les différents sites, indépendamment du champ magnétique extérieur. On voit sur la figure 3 que lorsque seulement 40% des sites sont magnétiques, le champ hyperfin varie de 20% entre 15 mK et 5 mK. Cependant, pour observer de tels effets,il faut atteindre des températures très basses ($\sim$ 5 mK) ce qui est souvent très difficile. Par ailleurs, si la situation est plus compliquée (plus de deux sites), l'O.N. se révèle impuissante à résoudre le système.

B - IMPURETE MAGNETIQUE DANS LES METAUX

1/ Apparition du magnétisme

Dans le cas d'une impureté paramagnétique dissoute dans un métal normal, le couplage entre les électrons de conduction s et les électrons de l'impureté responsables de son magnétisme est fondamental. En effet, tandis que, lorsqu'il est faible, l'impureté garde son caractère paramagnétique comme dans les isolants, lorsque ce couplage devient trop fort, l'impureté perd son caractère magnétique.

Ce problème a été formulé par Friedel(7) et Anderson (8) dans une théorie Hartree Fock. L'Hamiltonien correspondant, dans un modèle à une seule orbitale s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k C^+_{k\sigma} C_{k\sigma} + E_o \Sigma n_{d\sigma} + U n_{d\sigma} n_{d-\sigma} + \sum_k V_{kd} C^+_{k\sigma} C_{d\sigma}$$

où $C^+_{k\sigma}$ et $C_{k\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de conduction de vecteur k et de spin σ tandis que $C^+_{d\sigma}$, $C_{d\sigma}$, $n_{d\sigma}$ sont les opérateurs de création, d'annihilation et le nombre d'électrons de l'impureté. Le mélange V_{kd} entre les électrons de conduction et l'impureté conduit à l'apparition de niveaux liés virtuels de largeur :

$$\Delta = \pi V^2_{kd} \rho$$

où ρ est la densité d'états des électrons de conduction au niveau de Fermi.

Dans le cas magnétique, compte tenu des déphasages, l'aimantation à saturation de l'impureté devient :

$$M = M_o \left(1 - \frac{2}{\pi} \text{Arc cotg} \frac{E}{\Delta}\right)$$

où M_o est l'aimantation en l'absence de mélange.

Schrieffer et Wolf (9) ont montré que, dans le cas où Δ est petit devant l'écart entre E_o et le niveau de Fermi, l'Hamiltonien d'Anderson se ramène à un hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H} = - 2 \Gamma \vec{S}.\vec{s}$$

où $\vec{S}$ représente le spin de l'impureté avec $\Gamma = \frac{\Delta}{\pi\rho\ E_o}$

(E_o est pris par rapport au niveau de Fermi) .

En tenant compte des déphasages, l'aimantation à saturation s'écrit ($E >> \Delta$)

$$M = M_o\ (1 - 2|\Gamma|\rho)$$

2/ Effet Kondo

Même dans le cas où le couplage Γ est faible ($\Delta << E_o$), la résolution de l'Hamiltonien d'échange n'est pas très simple. En effet Kondo a montré (10) que, si le couplage Γ est antiferromagnétique ($\Gamma < o$), le calcul en perturbation de la diffusion des électrons de conduction par l'impureté diverge à 0°K. En conservant tous les termes les plus divergents dans le calcul de perturbation à tous les ordres, on ne lève pas la divergence et on obtient une loi de résistivité de la forme :

$$R = R_o\ (1 - 2\Gamma\ \rho\ \mathrm{Log}\ \frac{k_B T}{D})^{-2}$$

qui diverge à une température T_K telle que :

$$k_B\ T_k = D\ \exp\ \frac{-1}{2|\Gamma|\rho}$$

D étant une énergie de l'ordre de la largeur de bande de la matrice.

Cette expression explique bien le minimum de résistivité observé mais la divergence ne peut avoir de sens physique.

De même, un calcul en perturbation de l'aimantation conduit à une susceptibilité qui diminue, par rapport à une loi de Curie, à basse température, mais là aussi, on observe une divergence (11).

A basse température, l'Hamiltonien d'échange semble donc impossible à traiter en perturbation. Cela est dû au fait qu'il apparaît une intéraction entre les électrons de conduction par l'intermédiaire de l'impureté (la diffusion d'un électron dépend du spin de

l'impureté qui lui-même dépend des collisions précédentes).

Actuellement, c'est l'utilisation de la théorie du groupe de renormalisation (lois d'échelle) qui semble la plus prometteuse pour résoudre ce problème (ref 12). En effet, on retrouve ainsi les propriétés à haute température obtenues en perturbation mais on peut en plus montrer que, à température nulle, la susceptibilité reste finie et de l'ordre de $\frac{1}{T_K}$. Pour étudier plus précisément les propriétés du système à 0°K, on peut rechercher une fonction d'onde singulet qui formerait un état fondamental. Pour cela, Yosida (13) en écrivant la fonction d'onde sous forme de combinaisons de fonctions faisant intervenir des excitations électrons-trous, montre que l'on obtient un état stable avec une énergie $E_o = - K_B T_K$ dans la limite $|\Gamma|\rho << 1$. En calculant l'effet du champ magnétique sur un tel état, Ishii (14) a montré que pour un spin S = 1/2 l'aimantation suivait une loi de la forme :

$$M = \frac{1}{2} g \mu_B \frac{1/2\, g\mu_B H}{\sqrt{(1/2\, g\mu_B H)^2 + (k T_K)^2}}$$

soit une susceptibilité finie à 0°K

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3 k_B T_K}$$

A température intermédiaire ($T \sim T_K$) il est impossible, actuellement de calculer exactement la susceptibilité. En fait, dans la suite, on supposera qu'elle est de la forme :

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3 k_B (T+T_K)}$$

En effet, une telle loi correspond bien à la valeur trouvée par Ishii à 0°K, ainsi qu'aux calculs en perturbation à haute température. Par ailleurs, expérimentalement on observe bien une telle loi en mesurant la susceptibilité des alliages de métaux de transition (15). On utilisera donc cette relation pour définir la température de Kondo d'un système.

3/ Effet Kondo en présence d'un terme hyperfin

L'Hamiltonien du problème s'écrit :

$$\mathcal{H} = A \vec{I} \vec{S} + g_n \mu_n \vec{H} \vec{I} + g\mu_B \vec{H} \vec{S} - 2\Gamma \vec{S}.\vec{s}$$

Le premier terme représente le couplage hyperfin entre le spin nucléaire $\vec{I}$ et le spin électronique $\vec{S}$. On appellera T_{hyp} la température correspondante définie par :

$$T_{hyp} = \frac{A\ I\ S}{k_B}$$

Les deux termes suivants représentent les énergies Zeeman nucléaire et électronique alors que le dernier représente le couplage avec les électrons de conduction, caractérisé par une température de Kondo T_K.

Après avoir étudié les différentes approximations utilisées habituellement, nous allons essayer d'approfondir le problème d'abord dans le cas où la température de Kondo est très faible devant le terme hyperfin (En fait il est presque impossible expérimentalement d'observer de tels effets si ce n'est indirectement du fait des très basses températures nécessaires), puis dans le cas où T_K est de l'ordre de T_{hyp}. Dans ce dernier cas, nous allons montrer qu'en fait, une mesure d'O.N. est aussi sensible qu'une mesure d'aimantation pour la mesure de la température de Kondo.

a) Résultats classiques

On distingue habituellement (réf 15) deux situations caractérisées par l'importance du couplage avec les électrons de conduction (température caractéristique T_K) par rapport au terme hyperfin (température T_{hyp})

α) Couplage faible : $T_K \ll T_{hyp}$

Dans ce cas, pour des températures expérimentales supérieures ou égales à T_{hyp}, le système est pratiquement non couplé avec les électrons de conduction et il est bien représenté par l'Hamiltonien de l'ion libre que l'on sait résoudre exactement. La suscep-

tibilité du système présente alors, à basse température ($T \sim T_{hyp}$) des déviations à une loi de Curie caractérisant le terme hyperfin (et non l'effet Kondo) tandis que par O.N. on mesurera une courbe de champ effectif correspondant parfaitement au calcul (voir Au Yb chapitre IV).

β) Couplage fort : $T_K >> T_{hyp}$

- à haute température $T_{ex} >> Y_{hyp}$ l'effet du terme hyperfin est négligeable et la susceptibilité de l'impureté suivra une loi de Curie Weiss en $\chi \sim \frac{1}{T_{ex} + T_K}$

- à basse température $T_{ex} \sim T_{hyp}$, le spin S se trouvera dans un état singulet dont l'aimantation sera induite par le champ appliqué. En première approximation, le terme hyperfin correspond à des énergies petites devant celles nécessaires à la rupture de ce singulet

$K T_{hyp} << K T_K$, et ce dernier ne modifiera pas l'aimantation électronique. La susceptibilité du système suivra donc, comme un système Kondo ordinaire, une loi de Curie Weiss, même pour des températures expérimentales de l'ordre de T_{hyp}

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ K(T+\theta)}$$

où θ est de l'ordre de la température de Kondo. A partir de là, on peut traiter le terme hyperfin en perturbation et l'Hamiltonien pourra s'écrire :

$$\mathcal{H}_{hyp} = A\ \vec{I}\ \langle\vec{S}\rangle$$

L'orientation nucléaire nous donnera donc directement un champ effectif proportionnel à la moyenne de l'aimantation.

$$g_n\ \mu_n\ H_{eff} = A\ \langle\vec{S}\rangle \quad H_{ef} \sim M$$

La variation initiale du champ effectif avec le champ appliqué nous donnera donc directement la susceptibilité et la température de Kondo.

$$\frac{H_{ef}}{H_{sat}} = \frac{M}{M_{sat}} \qquad \boxed{\frac{H_{ef}}{H_{ap}} = \frac{H_{sat}}{M_{sat}} \cdot \frac{\mu^2_{ef}}{3\ K(T + T_K)}}$$

b) Etude du cas $T_K << T_{hyp}$

On a vu que dans ce cas, pour des températures $T > T_{hyp}$ le système est bien représenté par un Hamiltonien ne tenant pas compte du couplage avec les électrons de conduction. Il semble alors intéressant d'étudier ce qui se passe à très basse température. En effet on peut alors se placer dans l'état fondamental résultant du couplage hyperfin et calculer ensuite l'effet du couplage résonnant. Cette procédure est exactement la même que celle que l'on applique en se plaçant dans l'état fondamental de spin-orbite (J = cte) pour traiter l'effet Kondo dans les terres rares aux températures usuelles.

Dans notre cas, le fondamental correspondra alors à un spin total $\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$ avec les valeurs propres $F = S + I$ ou $F = |S-I|$ suivant le signe de la constante hyperfine A. Dans le sous espace F = cte, le spin $\vec{S}$ reste proportionnel à $\vec{F}$ et on a donc

$\vec{S} = a \vec{F}$

	A< 0	A>0
S > I	$a = \frac{S}{S + I}$	$a = \frac{S + 1}{S-I+ 1}$
S < I		$a = \frac{- S}{I-S+1}$
S = 1/2	$a = \frac{1}{2 I + 1}$	$a = \frac{- 1}{2 I + 1}$

L'Hamiltonien Kondo pourra alors s'écrire :

$$\mathcal{H} = - 2 a \Gamma \vec{F} \vec{s}$$

en négligeant les termes qui comptent des niveaux de F différents. On arrive alors au résultat étonnant que pour une impureté (S=1/2) présentant un effet Kondo en l'absence de terme hyperfin, celui-ci subsistera si A< 0 ($a>0$) et disparaitra si A>0 ($a<0$). Réciproquement, une impureté à $\Gamma>0$ (absence d'effet Kondo en l'absence de terme hyperfin), pourra présenter un effet Kondo à très basse température si le couplage hyperfin est positif.

La même ambiguité avait été trouvée pour les terres rares du début de la série dont le couplage spin orbite impose un état fondamental de J = L-S . Dans ce cas on a S = $(g_j-1)J$ et le facteur a = (g_j-1) est négatif. L'Hamiltonien Kondo peut s'écrire alors de la même façon :

$$\mathcal{H} = -\, 2(g_j-1)\, \Gamma\, \vec{J}\ \vec{s}$$

En fait dans ce cas, cette formulation est fausse car elle néglige le couplage entre le moment orbital et les électrons de conduction qui rétablit l'effet Kondo pour les valeurs de $\Gamma<0$ (réf 16). Dans notre cas, par contre, on peut supposer raisonnablement que les électrons de conduction n'interagissent pas avec le spin nucléaire et cette formulation semble correcte.

c) Etude de $T_K \sim T_{hyp}$

α) Modèle théorique :

Pour étudier ce système, nous allons remplacer l'Hamiltonien Kondo par un Hamiltonien plus simple qui permettra tous les calculs et qui présentera les mêmes propriétés que l'Hamiltonien Kondo à basse température.Nous voulons donc trouver un système simple qui présente un magnétisme ordinaire à haute température et qui pour $T<T_K$, tombe dans un état singulet non magnétique, dont la susceptibilité tend vers une limite finie à 0°K :

$$\chi = \frac{\mu^2_{ef}}{3\ K\ T_K}$$

Dans le cas ou S = 1/2, le modèle le plus simple consiste à coupler antiferromagnétiquement le spin électronique $\vec{S}$ à un spin 1/2 fictif $\vec{K}$ ne portant aucun moment magnétique soit :

$$\mathcal{H} = g\mu_B\ \vec{H}\ \vec{S} + 2\ K\ \theta\ \vec{S}\ \vec{K}$$

où θ est la température caractéristique de rupture du singulet (les propriétés de cet Hamiltonien sont décrites en appendice) . En fait ce modèle représente assez bien la réalité car à 0°K l'aimantation calculée est de la forme :

$$M = \frac{1}{2}\, g\mu_B\, \frac{g\mu_B\ H}{\sqrt{(g\mu_B\ H)^2 + (2\ K\ \theta\ )^2}}$$

ce qui est exactement l'aimantation calculée par Ischii dans un modèle Kondo à température nulle avec $T_K = \theta$. En calculant ce qui se passe si l'on rajoute le terme hyperfin à ce modèle, on peut vérifier que, dans un cas de couplage fort $\theta >> T_{hyp}$ on retrouve bien les résultats connus soit une aimantation nucléaire qui suit bien l'Hamiltonien $\mathcal{H} = A \vec{I} <\vec{S}>$. Par ailleurs, pour $\theta << T_{hyp}$ on retrouve simplement l'Hamiltonien hyperfin en l'absence d'effet Kondo. On peut donc admettre que ce modèle, qui suit bien l'expérience et la théorie dans les deux limites - couplage fort - couplage faible, donnera une indication raisonnable de ce qui se passe pour $T_K \sim T_{hyp}$.

A l'aide de ce modèle, on va donc calculer trois valeurs de la température de Kondo :

- la température de Kondo "exacte " du système T_K obtenue en supprimant le terme hyperfin et en écrivant que la susceptibilité initiale est de la forme :

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ K(T + T_K)}$$

- la température de Kondo T_{KM} que l'on aurait mesurée dans une mesure d'aimantation en négligeant le terme hyperfin. On calcule pour cela la susceptibilité du système en présence du terme hyperfin et on applique la même formule que précédemment.

- la température de Kondo T_{KON} que l'on aurait mesurée en O.N. dans une hypothèse de couplage fort et qui est reliée à la variation initiale du champ effectif avec le champ appliqué.

$$\frac{H_{ef}}{H_{ap}} = \frac{H_{sat}}{M_{sat}} \frac{\mu^2_{ef}}{3\ K(T + T_K)} \qquad \text{cf } 3)a)\beta)$$

Les calculs ont été faits pour le Ce^{137m} avec un spin nucléaire I = 5.5. La figure 4 donne, en fonction de la température, l'inverse de la susceptibilité initiale calculée en présence et en l'absence

de terme hyperfin, ainsi que l'analogue obtenu par O.N.

$$\frac{1}{\chi_{ON}} = \frac{H_{ap}\ H_{sat}}{H_{ef}\ M_{sat}}$$

ces susceptibilités sont converties en température par :

$T = \frac{\mu^2_{ef}}{3\ K}\ \frac{1}{\chi}$ pour plus de commodité.

Les résultats pour les températures de Kondo sont donnés dans le tableau suivant (pour une température expérimentale T_{ex} = 10 mK

θ	0	20	100
$T_{K\ ex}$	0	10	90
T_{KM}	6	12	83
T_{KON}	16	24	98

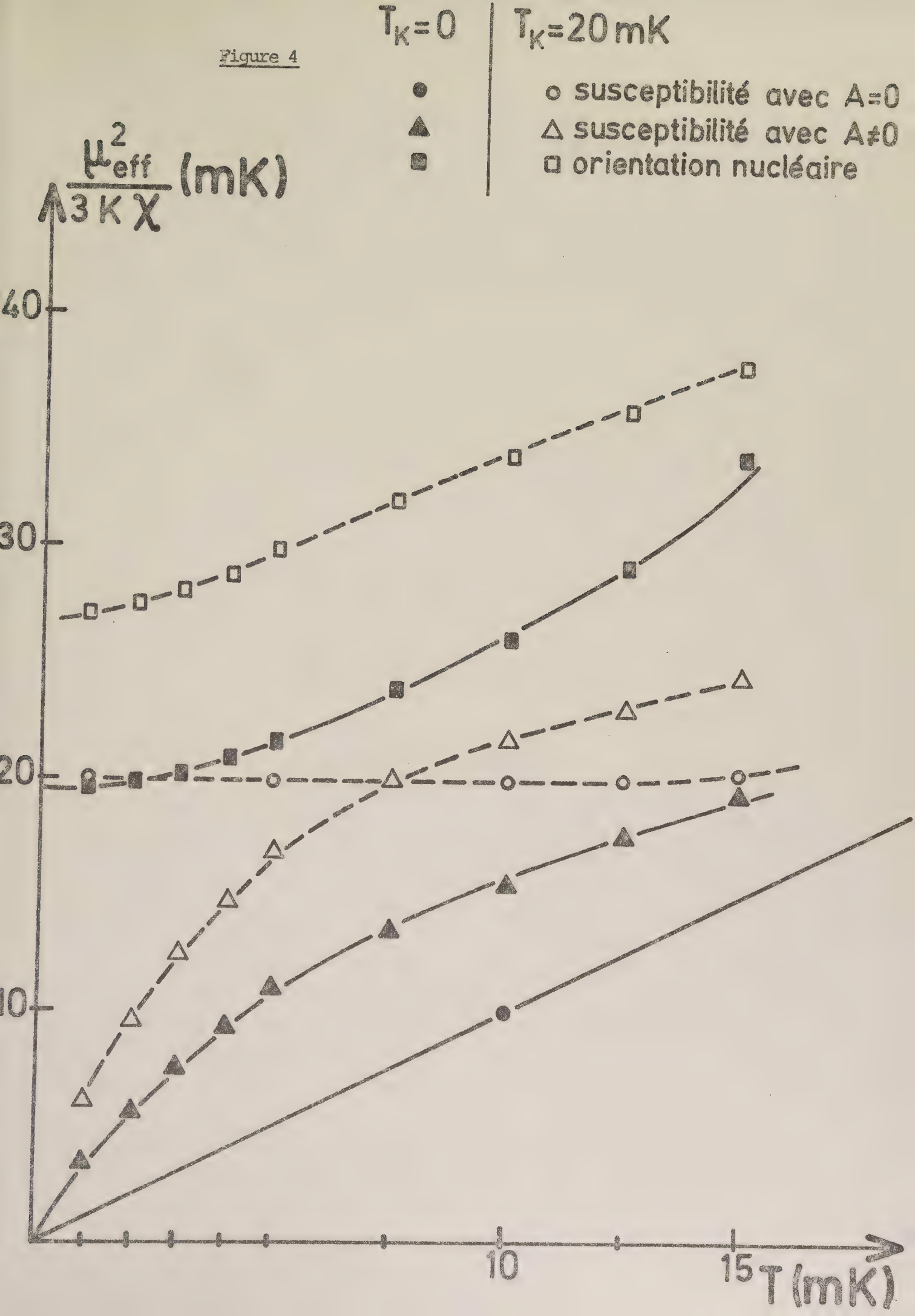
β) Discussion

- On vérifie bien tout d'abord que l'hypothèse de couplage fort ($T_K \gg T_{hyp}$) correspond bien à une situation où le champ effectif est proportionnel à l'aimantation. En effet, pour θ = 100, les trois températures de Kondo calculées sont très voisines.

- En l'absence de terme Kondo (θ = 0) on voit que une expérience d'orientation nucléaire ou une mesure de susceptibilité conduisent toutes deux à une susceptibilité initiale plus faible qu'en l'absence de terme hyperfin apparition d'un T_K fictif dans notre modèle dont l'ordre de grandeur correspond bien à $T_{hyp} \simeq 16$ mK.

- Dansle cas intermédiaire, $T_K \sim T_{hyp}$ on voit que les températures de Kondo déduites d'une expérience d'O.N. dans une hypothèse de couplage fort, ou d'une expérience d'aimantation en négligeant le terme hyperfin sont toutes deux supérieures à la

Figure 4


$T_K=0$
$T_K=20\,mK$
susceptibilité avec A=0
susceptibilité avec A≠0
orientation nucléaire
$\frac{\mu^2_{eff}}{3KX}$ (mK)
40
30
20
10
10
15
T (mK)

température de Kondo du système. Cet effet de sur-évaluation de T_K avait déjà été décrit par Flouquet (réf 18) mais l'intérêt du modèle présenté est qu'il permet de le corriger.

On peut d'ailleurs remarquer que cet effet est plus fort pour l'O.N. que pour une mesure d'aimantation ce qui conduit à penser que la seconde méthode est préférable pour évaluer le T_K d'un système. En fait cela n'est pas vrai car si l'on effectue les corrections, on s'aperçoit que la sensibilité des deux méthodes est comparable.

En effet, pour une température de Kondo de 10 mK par exemple on obtient des variations de susceptibilité initiale par rapport à un modèle de spin libre, comparables pour les deux méthodes :

$$\frac{\chi_{ON}(T_K=10)-\chi_{ON}(T_K=0)}{\chi_{ON}\ (T_K = 0)} = -\ 24\%$$

$$\frac{\chi_{M}(T_K=10)-\chi_{M}(T_K=0)}{\chi_{M}\ (T_K = 0)} = -\ 27\%$$

γ) Limite des très basses températures

En fait, dans le cas où $T_K \gtrsim T_{hyp}$, en étudiant ce modèle dans la limite des très basses températures $T_{ex} < T_{hyp}$, on s'aperçoit que la susceptibilité en présence d'un terme hyperfin diverge. Cela signifie que le spin ne se trouve plus dans un état singulet non magnétique mais qu'il porte un moment magnétique non nul à 0°K. Cela peut s'expliquer très simplement en remarquant que le terme hyperfin, traité en perturbation, mélange le fondamental singulet de $\vec{S}$ avec les états magnétiques situés à une énergie $K\theta$ au dessus. L'ordre de grandeur de ce mélange est $\alpha \sim \frac{T_{hyp}}{\theta}$ et l'aimantation résiduelle est donc :

$$M = \frac{1}{2}\ g\mu_B\ \frac{T_{hyp}}{\theta}$$

En fait à 0°K cet effet peut aussi s'interpréter en considérant que le terme hyperfin correspond à un champ magnétique appliqué

sur le spin S qui nous donne une aimantation donné par :

$$M = \frac{1}{2} \; g\mu_B \; \frac{g\mu_B \, H}{\sqrt{(g\mu_B H)^2 + (2K^2\theta)^2}}$$

avec $H = \frac{AI}{g\mu_B} = \frac{T_{hyp}}{g\mu_B S}$ soit $M = \frac{1}{2} \; g\mu_B \; \frac{T_{hyp}}{\theta}$

Un effet semblable est bien connu dans le cas de l'action du terme hyperfin sur un état fondamental singulet de champ cristallin (composés de Praséodyme).

CHAPITRE II

MONTAGE EXPERIMENTAL

Un appareil d'orientation nucléaire comprend deux parties nettement différenciées.

- un appareil cryogénique permettant de refroidir les échantillons à des températures de l'ordre de 10 mK en présence de champ magnétique (H ∿ 40 Kg) et éventuellement sous pression (P ∿ 10 Kbars)

- un détecteur de rayonnement situé à l'extérieur du cryostat et suivi de tout une chaine électronique permettant de traiter les résultats sur un ordinateur.

Notre effort s'est porté principalement sur l'amélioration du traitement des résultats: l'utilisation d'un détecteur au germanium(lithium) et d'un ordinateur a permis un accroissement énorme de la précision, ainsi que la possibilité de faire correctement les corrections dans le cas de spectres présentant plusieurs photopics (Yb).

A l'avenir, pour pouvoir obtenir des plus basses températures (amélioration de la précision) ou pour pouvoir utiliser des pressions plus fortes (augmentation de la taille de la bombe), on envisage le montage d'un cryostat à dilution couplé ou non à un composé intermetallic de praseodyme.

1/ CRYOGENIE

La méthode choisie a été la désaimantation adiabatique. En effet, par rapport à la dilution, l'avantage réside dans la simplicité et la rapidité de mise en oeuvre pour des performances très bonnes: avec l'appareil utilisé, il est possible de refroidir un échantillon à environ 12 mK, environ 8 heures après la soudure de celui-ci sur le porte échantillon le montage décrit est celui qui a été utilisé le plus couramment.

Pour obtenir des températures inférieures à 10 mK, il suffit de remplacer l'alun de chrome par du C.M.N. On a obtenu ainsi des températures inférieures à 4 mK mais les puissances disponibles sont plus faibles et l'échantillon se réchauffe beaucoup plus vite.

a) Description

- Le système comporte un premier cryostat classique à He_4 qui permet de refroidir les bobines supra-conductrices à 4.2°K.

- La température initiale de désaimantation de 1°K est obtenue par pompage d'un pot rempli d'He_4 à partir du bain principal par l'intermédiaire d'une vanne froide.

- La thermalisation du sel à la température de 1°K est effectuée au moyen d'un gaz d'échange ($\sim 10^{-3}$ thores d'hélium à 1.2°K) Dans un premier temps, ce gaz était pompé avant la désaimantation mais en fait les résultats sont aussi bons si l'on scelle l'enceinte, le cryopompage du sel de garde étant suffisant.

- Le dispositif utilisé comprend deux sels paramagnétiques désaimantés simultanément:

  - un alun de chrome potassium ($KCr(SO_4)_2$) qui refroidit l'échantillon.

  - un alun de fer qui permet de refroidir un écran entre l'échantillon et la paroi à 1°K, servant à piéger le gaz d'échange résiduel.

- Pour obtenir un bon contact thermique, les sels ont été réduits en poudre fine puis mélangés avec une solution eau-glycérol pour l'alun de chrome, huile de silicone pour l'alun de fer.

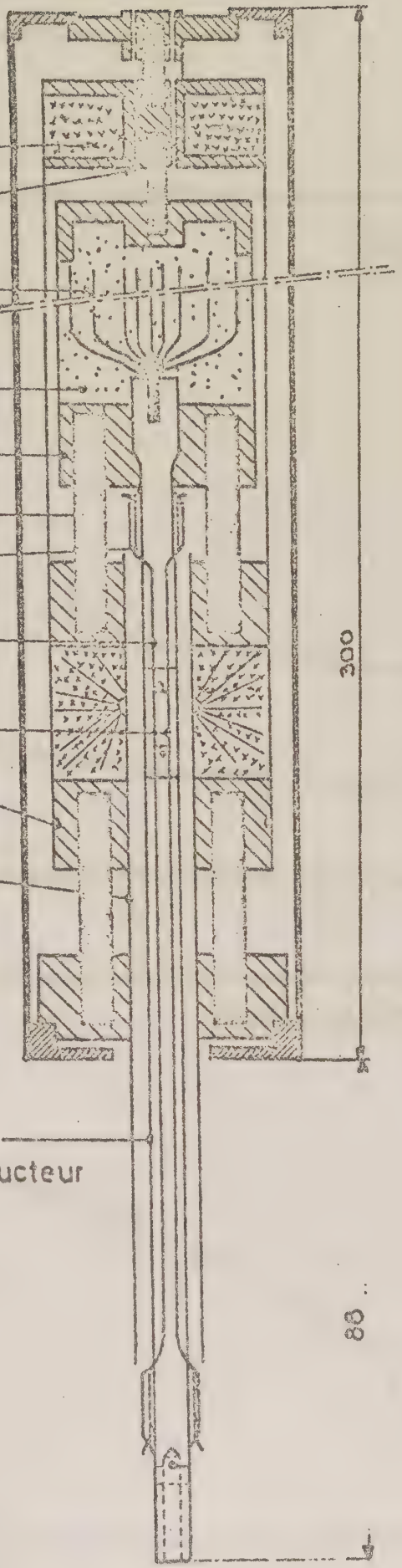
Les lames de cuivre de l'échangeur sont enduites de cette gelée puis enfermées dans un cylindre en laiton de 0,2 mm d'épaisseur.

- La tenue mécanique des sels est faite par des espaceurs en graphite.

Figure 5

RESERVOIRS A SELS

3.2



Sel de garde $T \simeq 0,1\,K$

Passage des fils de mesure

Feuilles de Cuivre soudées à l'argon sur la tige de l'échangeur ($e = 0.05\,mm$, $S \simeq 0,2\,m^2$)

Sel principal $T \simeq 0,01\,K$

Bouchon en céléron

Espaceurs en graphite

Manchon en téflon

Fils de Cuivre émaillé $d = 0,8\,mm$ collés dans des cannelures.

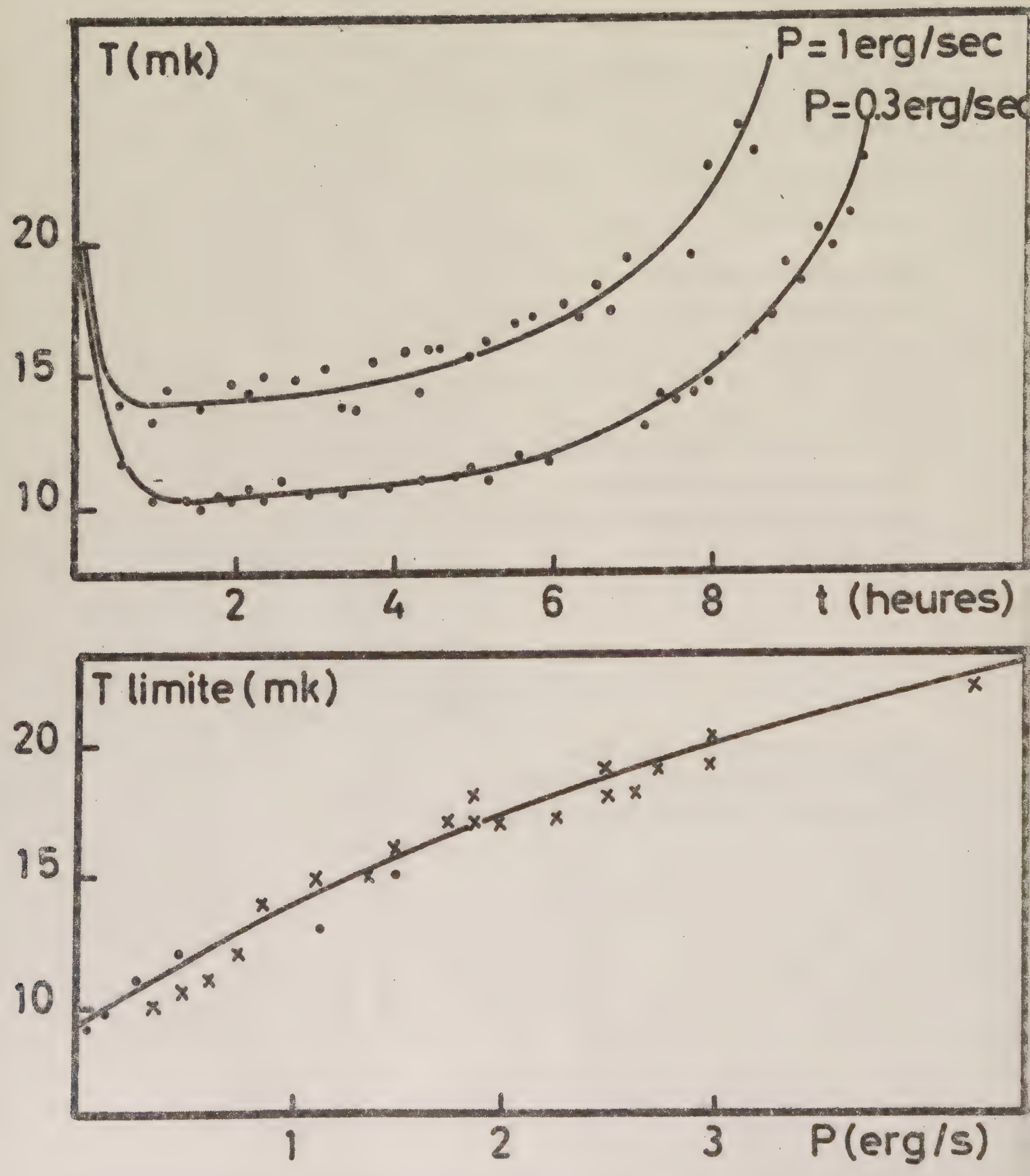
Résistance collée hors champ sur la tige de l'echangeur (Rsel)

Circlips assurant l'étancheïté

Ecran en contact thermique avec le sel de garde $T \simeq 0,1\,K$

Tige de l'échangeur filetée pour fixation du support thermomètre au centre de l'aimant supraconducteur

Fig 6 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE AVEC LE TEMPS & TEMPERATURE LIMITE OBTENUE EN FONCTION DE LA PUISSANCE DISSIPEE DANS L'ECHANTILLON (Le sel est un Alun de chrome et potassium).



- L'échangeur du sel principal est soudé à une tige de cuivre elle-même terminée par un filetage permettant d'adapter n'importe quel porte échantillon.

- La bobine principale, réalisée par la Thomson, sert à désaimanter le sel. Elle permet d'atteindre 40 KG avec une longeur utile de 300 mm dans un diamètre de 60.
La self de cette bobine étant de 5 Henry, la désaimantation s'effectue simplement en refermant la bobine sur elle-même à l'extérieur du cryostat à travers une résistance de 510^{-3} Ω (cela correspond à peu prés à la résistance des fils d'amené de courant dans le cryostat).On obtient ainsi une constante de temps d'environ 1/4 heures et la désaimantation dure environ 1 heure. L'intérêt de ce système est qu'il permet de déconnecter l'alimentation et d'éviter ainsi toutes les fluctuations rapides de champs engendrant des courants de Foucauld. Par ailleurs, ce système nous assure d'obtenir un courant nul dans la bobine à la fin de la désaimantation, donc une aimantation remanente minimum.

- La bobine de polarisation de l'échantillon.

Elle a été réalisée au laboratoire et permet d'atteindre un champ de 45 KG dans un diamètre utile de 23 mm.

Nous avons dû calculer un bobinage de compensation permettant d'annuler le champ créé sur le sel.

Les champs obtenus ainsi sont inférieurs à 100 gaus à partir de 15 cm de l'échantillon même pour le courant maximum.

b) Performances

Pour des puissances faibles sur la tige de l'échangeur, on obtient environ 10 mK sur l'échantillon.

Par contre, si la puissance dissipée par l'échantillon est de l'ordre de 10^{-7} Watts on obtient une température limite de 14 mK. Le réchauffement est dans tous les cas assez lent pendant les premières heures, puis accélère brusquement(figure 6).

α) Evaluation des puissances recueillies sur la tige de l'échangeur

- Conduction par le gaz d'échange résiduel.

Le gaz résiduel est pompé avant la désaimantation jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-7}. En fait, même quand le sel est à 10 mK, la pression dans l'enceinte ne diminue pas beaucoup à cause du dégazage de la paroi "chaude" à 1°K. L'utilité principale du sel de garde est donc de piéger ce gaz. Cependant l'écran ne recouvre pas toute la surface et il reste une puissance $P \sim 3\ 10^{-8}$ Watts.

- Conduction par les supports

Le sel principal étant tenu par l'intermédiaire du sel de garde, la puissance transmise par le graphite est de l'ordre de $P \sim 10^{-9}$ Watts.

- Le rayonnement thermique

Les puissances mises en jeu à 1°K sont de l'ordre de 10^{-12} Watts donc négligeables.

- Les vibrations mécaniques

L'ensemble du cryostat a été placé sur une dalle en béton montée sur amortisseurs pour limiter au maximum cet apport de chaleur.

- Les courants de Foucaulds

Lors de la désaimantation, on minimise les variations rapides de champs en refermant la bobine sur elle-même.

L'alimentation de la bobine de polarisation par contre, doit être parfaitement stable, et ne comporter aucune composante alternative.

- Le chauffage dû à l'échantillon radioactif. Compte tenu de l'épaisseur de nos échantillons (quelques dixièmes à quelques millimètres) la plupart des rayonnements β, et une partie des x mous sont absorbés directement dans l'échantillon ou dans la tige de l'échangeur. Le tableau ci-dessous donne l'ordre de grandeur de ces

puissances parasites par micro-curie pour les différents isotopes observés.

Isotope	M_n^{54}	C_o^{60}	$C_e^{137\ m}$	Y_b^{175}
$P(10^{-10}W/\mu Ci)$	0,3 - 6.5	6.5 - 22	100	

Les échantillons ayant des activités de l'ordre de 10 μ Ci, cela nous conduit dans le cas du Cerium à des puissances de chauffage de 10^{-7}W (1 erg/sec) ce qui est relativement important.

β) Limitation à la puissance de refroidissement.

Dans une expérience de désaimantation adiabatique, il y a deux limitations principales :

- la quantité de "froid" emmagasinée dans le sel.
- l'impédance thermique totale entre ce dernier et l'échantillon.

En fait, dans notre cas, en utilisant un alun de chrome et de potassium, le problème principal est l'impédance thermique entre ce dernier et l'échantillon. En effet à 40 KG et 1°K, on a enlevé pratiquement toute l'entropie du sel et cela nous permet de rester froid pendant environ 6 heures même avec des puissances de l'ordre de 10^{-7} Watts (figure 6 a). Pour évaluer l'impédance thermique entre le sel et l'échantillon, nous avons tracé la température limite obtenue expérimentalement en fonction de la puissance fournie par l'échantillon (calculée à partir de l'activité de ce dernier). Les résultats d'une série d'expériences sont représentés sur la figure 6 b. On en déduit l'impédance thermique expérimentale :

$$\frac{\Delta T}{P} \sim 4\ 10^4\ ^\circ K\ /\ Watt$$

Comme cette impédance provient principalement du contact entre le sel et les lames de Cuivre, il est facile de la calculer à partir

de la constante donnée par Wheatley : $\frac{\Delta T}{P} = \frac{a}{S\ T^3}$ (réf 88)

avec $a = 3\ 10^{-6}\ °K^4$ sec cm^2/erg
soit $a = 30 °K^4\ cm^2$/watts

En prenant T = 10 mK et S = 1000 cm2 on obtient $\frac{\Delta T}{P} = 3\ 10^4 °K$/watt.

L'accord est très bon avec la mesure, ce qui prouve que la méthode de préparation du sel est très bonne et que, le seul moyen de gagner en impédance thermique consisterait à augmenter la surface de l'échangeur.

2/ DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE HAUTE PRESSION

La réalisation d'un ensemble de mesure d'O.N. sous pression se heurte dans notre cas, à deux problèmes principaux : d'une part le peu de place disponible dans notre cryostat pour l'échantillon, d'autre part la thermalisation de ce dernier vers 10 mK.

a) Choix du système utilisé

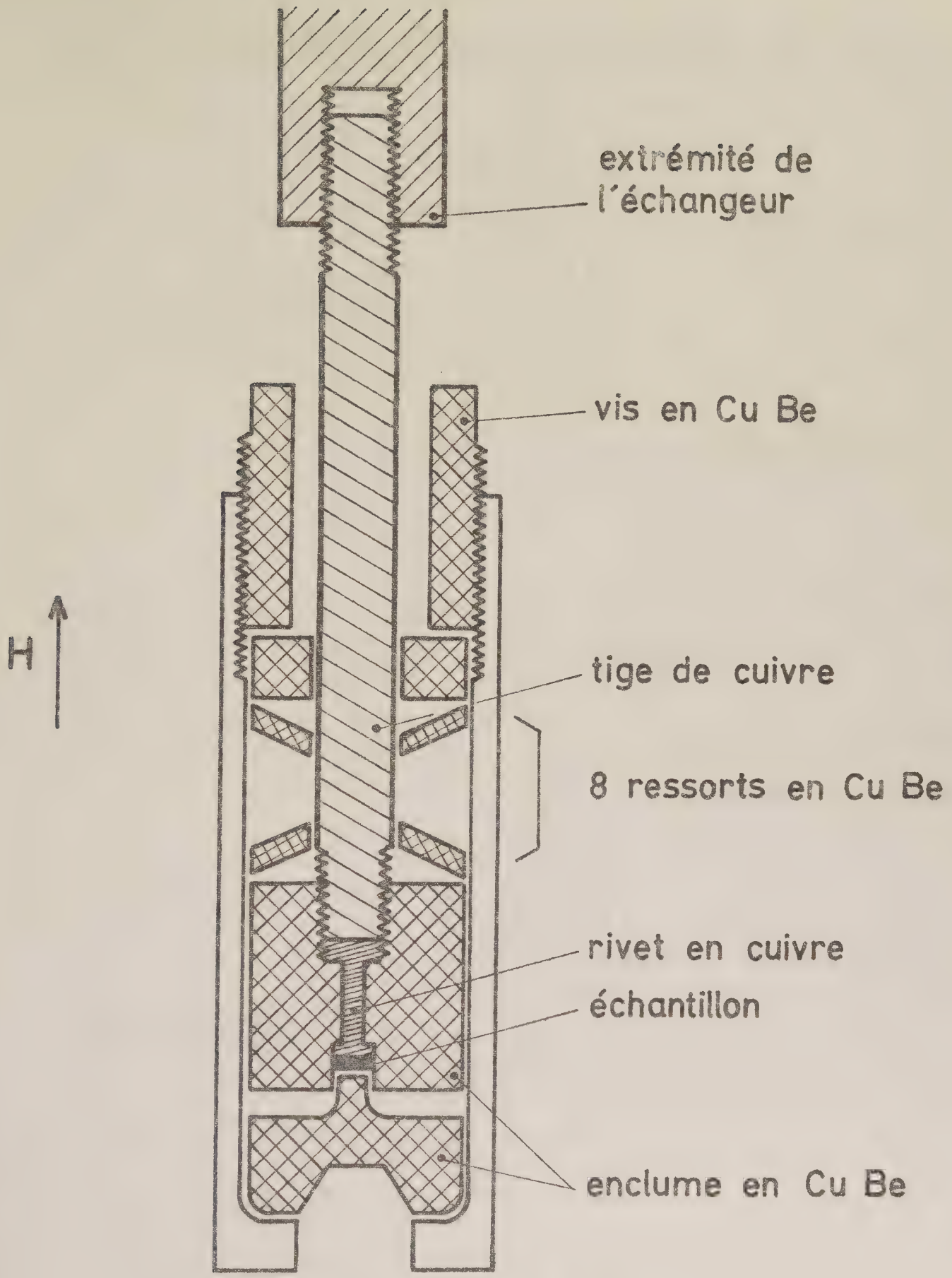
- Du fait du peu de place disponible, (diamètre intérieur de la queue de 14 mm) nous avons été obligés de réaliser une bombe de pression uniaxiale. Une bombe hydrostatique ne présentait de toute façon aucun intérêt pour nos échantillons qui ne sont pas fragiles, et étant donné qu'un faible gradient de pression ne nous dérange pas.

- Pour simplifier le dispositif, nous avons été conduits à appliquer la pression avant le montage de la bombe dans le cryostat et de prévoir des ressorts pour maintenir cette pression pendant la descente en température.

- Le matériau utilisé a été le Cuivre-Beryllium qui, tout en étant non magnétique et d'un usinage facile, permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 15 Kbars.
Nous étudions actuellement la possibilité de mettre des pistons en alumine permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 25 Kbars.

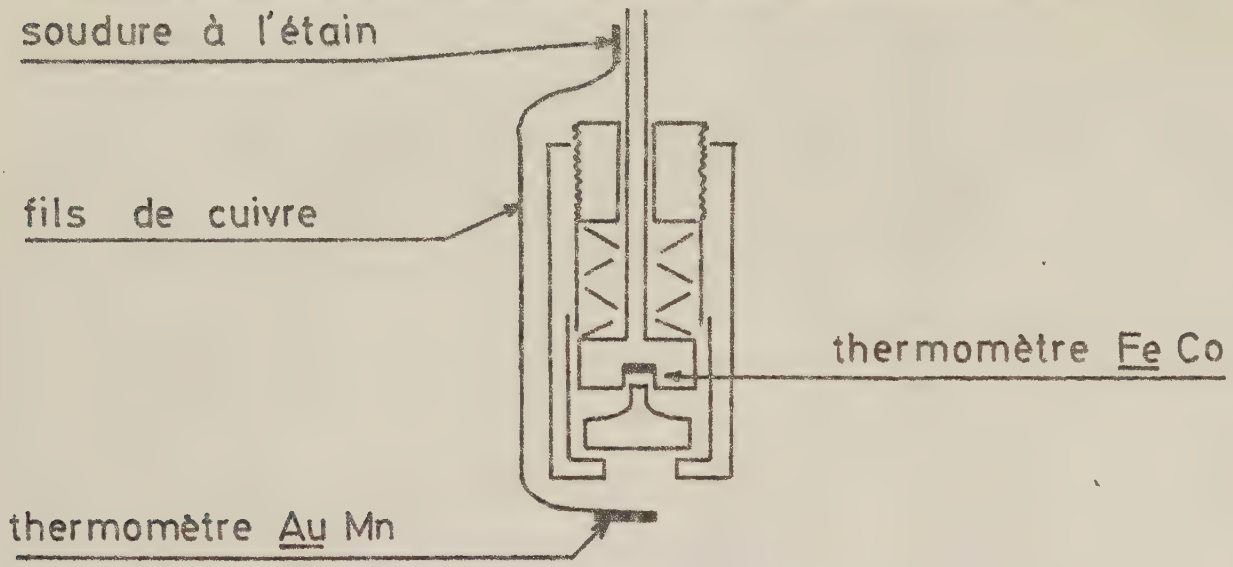
- La géométrie est indiquée sur la figure 7. Le petit piston est ajusté au diamètre du trou et, lors de la montée en pression, le

Fig 7



Dispositif de Haute-pression

ESSAI DE THERMOMETRIE SOUS PRESSION



MESURES SOUS PRESSION

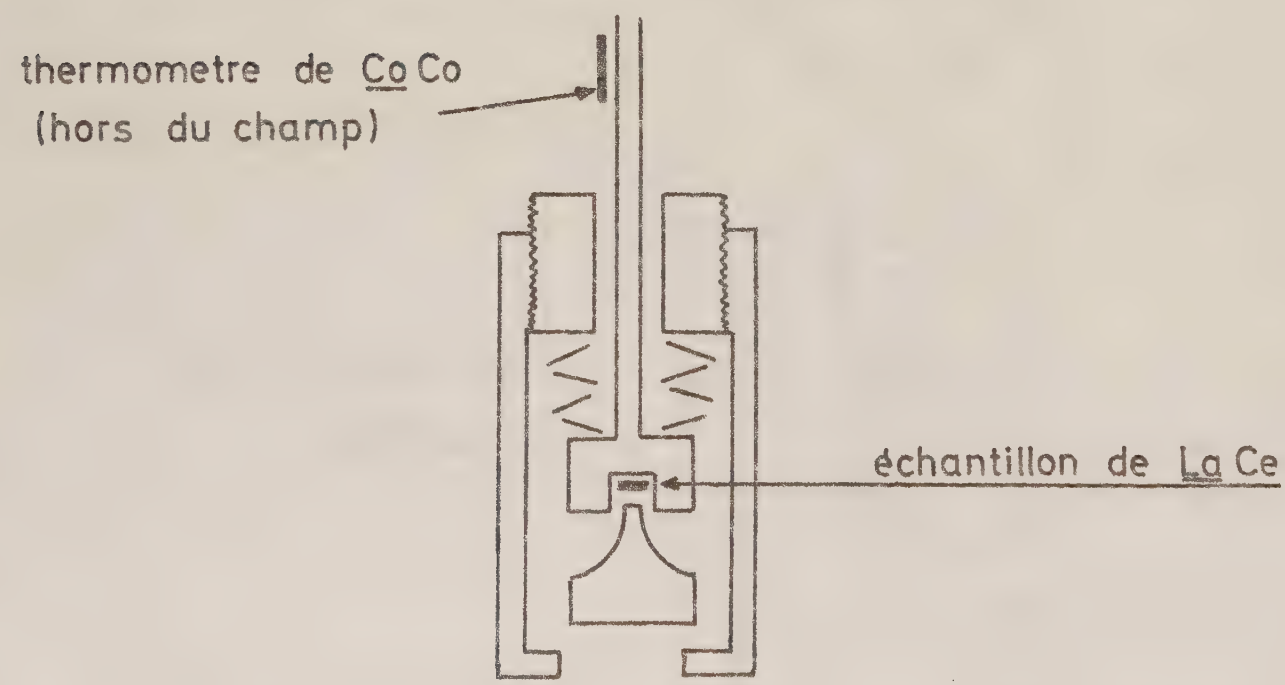


Figure : 8

gonflement du piston crée des frottements de 10% environ de l'effort total tout en empêchant l'échantillon de fluer vers l'extérieur.

Le montage d'un piston en Alumine nécessiterait l'existence d'un jeu entre ce dernier et le trou et il faudrait alors intercaler une rondelle en cuivre-béryllium.

b) Thermalisation

Le plus gros problème, dans une expérience d'O.N. sous pression, consiste à refroidir l'échantillon à l'intérieur de la bombe.

En effet, aux températures de l'ordre de 10 mK, le Cu Be devient un très mauvais conducteur thermique et la bombe elle-même ne se refroidit jamais complètement.

On est donc obligé d'établir un bon contact avec l'échantillon à l'aide de Cuivre. La première technique utilisée a consisté à électrolyser du cuivre, sur la pièce en Cu Be contenant l'échantillon. L'ensemble a été testé avec un thermomètre de Fe Co et a donné à l'intérieur de la bombe des résultats satisfaisants. Cependant la couche de cuivre diminue la tenue mécanique de l'ensemble et limite la pression. La solution retenue a donc consisté à faire passer un petit fil de cuivre dans un trou de 0.4 mm de diamètre sur 4 mm de long. Les frottements du cuivre sur eette longueur étant suffisants pour éviter tout fluage vers l'extérieur, le montage ainsi réalisé a été testé avec un thermomètre de Fe Co dans la bombe et un Au Mn à l'extérieur, en champ fort (il faut environ 20 KGaus pour saturer le Fe Co qui présente un fort champ démagnétisant. Les températures mesurées sur les deux thermomètres sont absolument identiques, aux erreurs de mesure près, ce qui nous a permis par la suite de faire nos mesures avec un thermomètre hors de la bombe (figure 8).

c) Evaluation de la pression

Nous n'avons pas pu étalonner directement notre bombe car il n'y avait ni la place de prévoir des contacts électriques sur

l'échantillon, ni celle de placer des bobines pour mesurer la température de transition supraconductrice du Lanthanne (par résistivité ou par susceptibilité). Nous espérons pouvoir le faire dans le cryostat à dilution.

Nous avons donc été amenés à évaluer la pression à partir de l'effort exercé initialement sur ces ressorts à l'aide de la presse. En fait, il faut tenir compte des frottements au niveau du petit piston ($\sim$ 10%) mais ceux-ci sont compensés par l'augmentation du module d'Young du Cu Be qui fait gagner environ 20% lors du refroidissement des ressorts. Par ailleurs les dilatations thermiques ne peuvent avoir aucun effet car tout l'ensemble est réalisé en Cu Be sauf l'échantillon (environ 0.1 mm) et les ressorts permettent d'absorber ces variations. En fait, les derniers essais effectués avec M.Ribault ont montré que, dans un tel système, les ressorts sont inutiles et que l'élasticité du corps de bombe en Cu Be est suffisante pour conserver la pression lors du refroidissement. Dans ce cas, il est cependant indispensable de contrôler la pression à l'aide d'une jauge de contrainte collée sur le corps de bombe.

3/ MESURE

a) Introduction

Comme on l'a vu, la mesure dans une expérience d'orientation nucléaire, se résume à un simple comptage de l'intensité du rayonnement de chaque photopic.
Ces pics pourront correspondre à différentes transitions issues du même isotope ou de deux échantillons distincts (en général un thermomètre et un échantillon à mesurer). Dans notre cas, on a toujours utilisé un seul détecteur placé dans l'axe du champ magnétique (sensibilité maximum).

α) Choix du détecteur

Les premières mesures ont été faites avec un détecteur NaI(Tl). Avec un tel compteur, la résolution reste faible (∿ 10%) et l'on ne peut étudier que les échantillons présentant peu de transitions. Par ailleurs les corrections de bruit et de recouvrement sont importantes et il est difficile d'éliminer toutes les erreurs systématiques.(c.f thèse de Flouquet ref.5).
Toutes les mesures sont donc faites maintenant avec un détecteur au Germanium (Lithium) dont la résolution est de 4.5 Kev pour le ^{60}Co (Energie des pics : 1,17 Mev et 1.33 Mev), l'efficacité par contre est environ 8 fois plus faible que celle d'un compteur Na I mais la perte en taux de comptage correspondant à un accroissement de l'erreur statistique est largement compensée par l'élimination de beaucoup d'erreurs systématiques.

β) Traitement du spectre et correction

Contrairement au cas des compteurs Na I(Il) où l'on est obligé de mesurer le bruit et le recouvrement avant chaque expérience, dans le cas d'un détecteur Ge, la haute résolution permet de déduire le fond continu en mesurant ce dernier juste à côté du pic. Les seuls risques d'erreur sont alors dûs aux dérives du spectre en énergie. Le traitement à l'ordinateur permet une correction automatique de ces dérivés.

γ) Test des résultats

L'étude des alliages Au ^{175}Yb et Au ^{169}Yb a permis d'effectuer une vérification expérimentale de la qualité des corrections ainsi effectuées. En effet, ces isotropes possèdent chacun plusieurs transitions γ de relativement basse énergie (200 - 400 Kev) et dont les anisotropies sont très différentes. Le rayonnement Compton dû aux parois du cryostat est donc relativement grand et les corrections de fond continu sont importantes (∿ 50%). D'autre part les rayonnements γ de 283 Kev et de 396 Kev pour l'^{175}Yb et ceux de 177 Kev, 198 Kev et 308 Kev pour l'^{169}Yb proviennent tous du même sous niveau nucléaire intermédiaire. Le rapport entre les anisotropies correspondantes ne dépend donc que des coefficients nucléaires liés à ces transitions. Ces derniers ont été mesurés récemment par Krane et al (réf 17) en orientation nucléaire en utilisant un cryostat à fenêtres en béryllium pour minimiser le rayonnement Compton et un détecteur à haute résolution.
Nos résultats coincident parfaitement avec les leurs ce qui confirme l'efficacité de nos corrections.

	$\frac{E396}{E283}$ (^{175}Yb)	$\frac{E177}{E198}$ (^{169}Yb)	$\frac{E308}{E198}$ (^{169}Yb)
Nos résultats	- 0.285 ± 0.03	- 0.1 ± 0.05	- 0.61 ± 0.03
Krane et al	- 0.260 ± 0.02	- 0.03 ± 0.03	- 0.58 ± 0.03

b) Appareillage

L'appareillage comprend deux parties distinctes qui commandent la même perforatrice de rubans :

- un analyseur multicanaux qui traite le signal provenant du compteur.
- un sérialiseur qui permet d'inscrire pour chaque point de mesure, les paramètres nécessaires au traitement automatique des résultats.

Tous ces appareils, ainsi que la montée et la descente du champ magnétique de désaimantation et le réchauffage de l'échantillon sont commandés automatiquement par des minuteries, ce qui permet un fonctionnement totalement automatique, permettant d'effectuer deux désaimantations dans la nuit.

α) Analyseur

Dans un premier temps, l'analyseur utilisé était un DIDAC 800 intertechnique. Pour permettre la sortie automatique de l'intégrale de chaque photocopic sur imprimante et la sortie des zones du spectre intéressantes (une zone d'environ 50 Kev autour de chaque pic est suffisante pour faire les corrections) sur la perforatrice de bande, nous avons dû réaliser une boite de commande. Cette boite permet en même temps le recyclage automatique de la mesure et la commande du sérialiseur. Récemment nous avons acquis un analyseur ZOOMAX (SEIN) qui, grâce à son programmateur incorporé, permet toutes ces fonctions. Cet analyseur permet en outre une amélioration de la précision grâce à sa possibilité de stockage sur 4000 canaux (au lieu de 800).

β) Sérialiseur

Pour permettre le traitement automatique des données, il nous a fallu réaliser cet appareil qui permet d'enregistrer avant chaque spectre sur le ruban perforé, une série de données indispensables.

- le temps donné par une horloge interne permet de calculer les corrections dues à la décroissance radioactive des échantillons (le $Ce^{137\ m}$ a une durée de vie de 34 heures).

- le temps réel actif de stockage mesuré à partir du signal temps mort du codeur d'amplitude permet le calcul exact du nombre de coups par unité de temps.

- La valeur du champ magnétique mesurée avec un voltmètre digital par l'intermédiaire d'un shunt sur l'alimentation de la bobine de polarisation permet de faire automatiquement les corrections de champ appliqué sur la température et le champ hyperfin.

- la mesure d'une résistance donnant directement la température par l'intermédiaire d'un pont de mesure suivi d'un voltmètre digital.

- un code permettant de repérer les coups à haute température pour normaliser le comptage.

C) Programmation

Le programme(donné en annexe) a été écrit en FORTRAN et est enregistré sur une bande magnétique. Les rubans perforés provenant de la perforatrice, sont eux-mêmes transférés sur cette même bande avant d'être dépouillés par le programme.

On obtient donc directement les variations de la température et du champ hyperfin sur l'échantillon au cours de l'expérience. Parallèlement, on obtient des cartes perforées contenant les anisotropies et tous les paramètres de l'expérience pour faire des traitements plus compliqués indispensables dans le cas où les résultats ne peuvent être décrits par un champ hyperfin unique (impureté à plusieurs sites, effets quadrupolaires ou désalignement) Avant de faire les calculs qui sont relativement simples, le programme doit retrouver sur le ruban perforé toutes les données qui se suivent. Il doit séparer les informations provenant de l'analyseur de celles provenant du sérialiseur et celles tapées à la main sur le télétype qui seront reproduites intégralement sur le listing. A ce stade, il est aussi prévu la possibilité de corriger les erreurs éventuelles de perforation ou des erreurs dans les données fournies au sérialiseur. Les principaux calculs effectués ensuite sont les suivants:

1/ Recherche des pics dans un spectre. Pour cela, le programme calcule la dérivée du spectre avec un certain lissage, et fait une interpollation pour trouver l'endroit où elle s'annule. Cela permet de suivre des dérives de l'électronique de l'ordre du dixième de canal.

2/ Pour calculer le nombre de coups dans chaque pic, le programme défini simplement, à partir de la position trouvée pour le pic, une fenêtre pour compter le nombre de coups et une autre

Fig 9 : Ensemble experimental automatisé

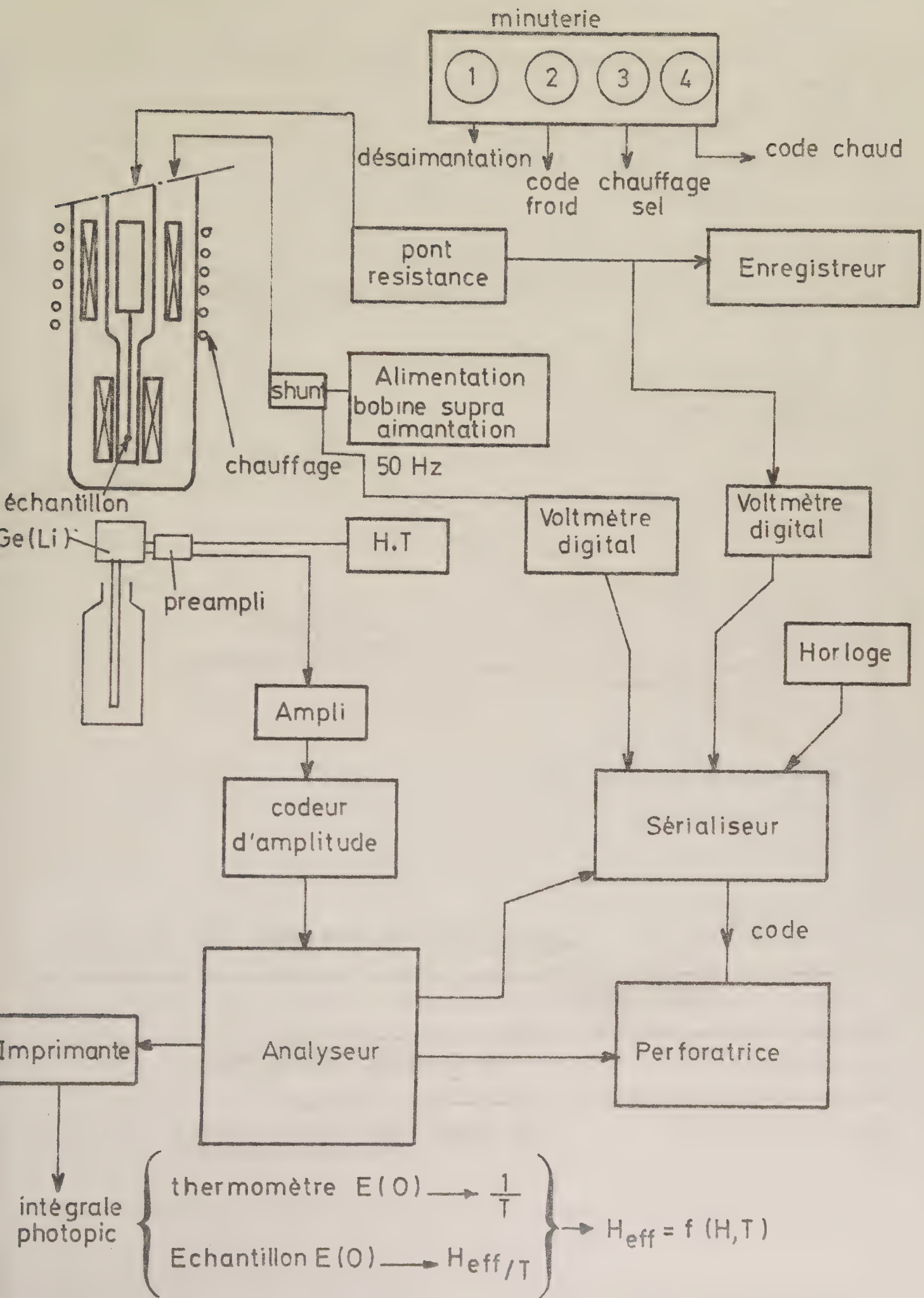
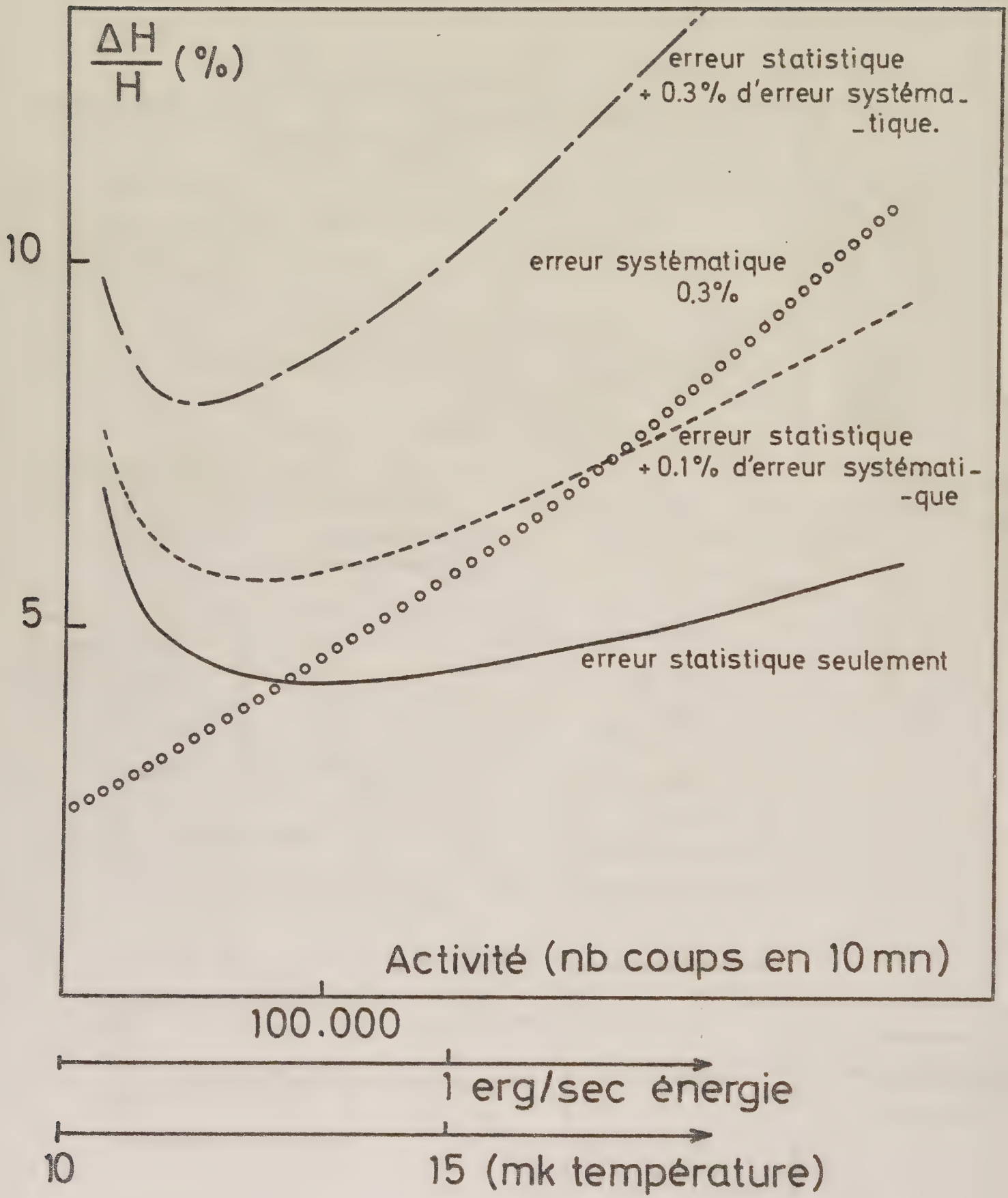


Figure 10 : Précision d'une mesure sur le $Ce^{13/m}$



La précision est calculée pour la mesure d'un champ hyperfin de 500 Koe et pour un seul comptage de 10 minutes.

pour compter le bruit. Il en déduit un nombre de coups effectifs et une erreur statistique.

3/ Les corrections de temps mort consistent en une simple division par le temps actif, c'est à dire le temps pendant lequel le codeur était vraiment libre.

4/ Le programme effectue les corrections de décroissances radioactives à partir du temps donné par l'horloge et perforé par le sérialiseur.

5/ Recherche des spectres correspondant à une haute température pour une désaimantation donnée. On en déduit le nombre de coups moyen dans chaque pic qui permettra le calcul de l'anisotropie.

6/ Calcul pour chaque spectre de l'anisotropie et de l'erreur statistique dans chaque pic.

7/ A partir de l'anisotropie sur le thermomètre, le programme calcule la température connaissant le champ hyperfin du thermomètre et le champ appliqué.

8/ Perforation de cartes pour un traitement ultérieur.

9/ Calcul, dans les cas simples, du champ effectif vu par le noyau des impuretés étudiées.

D/ Précision de la mesure

Dans une expérience d'O.N. il y a deux causes d'erreurs principales. D'une part, les erreurs statistiques dues au fait que la mesure est un comptage de particules, qui sont très faciles à calculer; d'autre part les erreurs systématiques provenant principalement des corrections de bruit de fond (Compton et recouvrement). Si l'on appelle Δ, l'erreur systématique sur l'anisotropie, N étant le nombre de coups mesuré, l'erreur totale sera $\Delta W = \frac{1}{\sqrt{N}} + \Delta$. Comme aux températures que l'on travaille, l'anisotropie est proportionnelle

au carré de $\frac{H_{ef}}{T}$ $W = \lambda \left(\frac{H_{ef}}{T}\right)^2$ avec $\lambda \sim 10^{-4}$ mK^2/KOe^2 pour le Ce^{137m} on a alors l'incertitude totale sur le champ effectif :

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{2}{\lambda H^2} T^2 \Delta W = \frac{2}{\lambda H^2} T^2 \left(\frac{1}{\sqrt{N}} + \Delta\right)$$

La précision variant comme T^2, on voit qu'il est fondamental de travailler à la plus basse température possible. Cependant pour cela on est conduit à réduire la puissance dissipée, donc l'activité de l'échantillon et le nombre de coups, N. Il faut donc trouver un compromis. La figure 6 montre que la température limite obtenue est de la forme $T = T_o (1 + \alpha N)$ avec $T_o \sim 10$ mK et $\alpha = 3\ 10^{-6}$ pour le $Ce^{137\ m}$.

La précision maximum sera alors obtenue pour l'activité qui minimise la fonction :

$$y = (1 + \alpha N)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{N}} + \Delta\right)$$

L'erreur correspondante est portée sur la figure 10 pour le Cerium, en fonction de l'activité (on a porté l'erreur sur la mesure d'un champ hyperfin de 500 KOe).

4/THERMOMETRIE

a) Thermométrie par Orientation Nucléaire.

Dans une expérience d'O.N., étant donné que l'on dispose déjà de toute l'électronique nécessaire pour analyser les radiations γ, le plus simple est d'utiliser la même technique pour mesurer la température.
On choisira donc un échantillon métallique contenant des impuretés magnétiques radioactives dont l'Hamiltonien est bien connu, et dont les transitions γ se séparent nettement de celles de l'échantillon à mesurer. En fait, l'isotope observé sera le Co^{60} ou le Mn^{54} qui ont des durées de vie suffisamment longues (4 ans et 6 mois) et des énergies de transition suffisamment élevées pour ne pas trop se mélanger aux pics de basse énergie des impuretés de terres rares.

Figure 11 : Anisotropie d'un Thermomètre de Co ^{60}Co

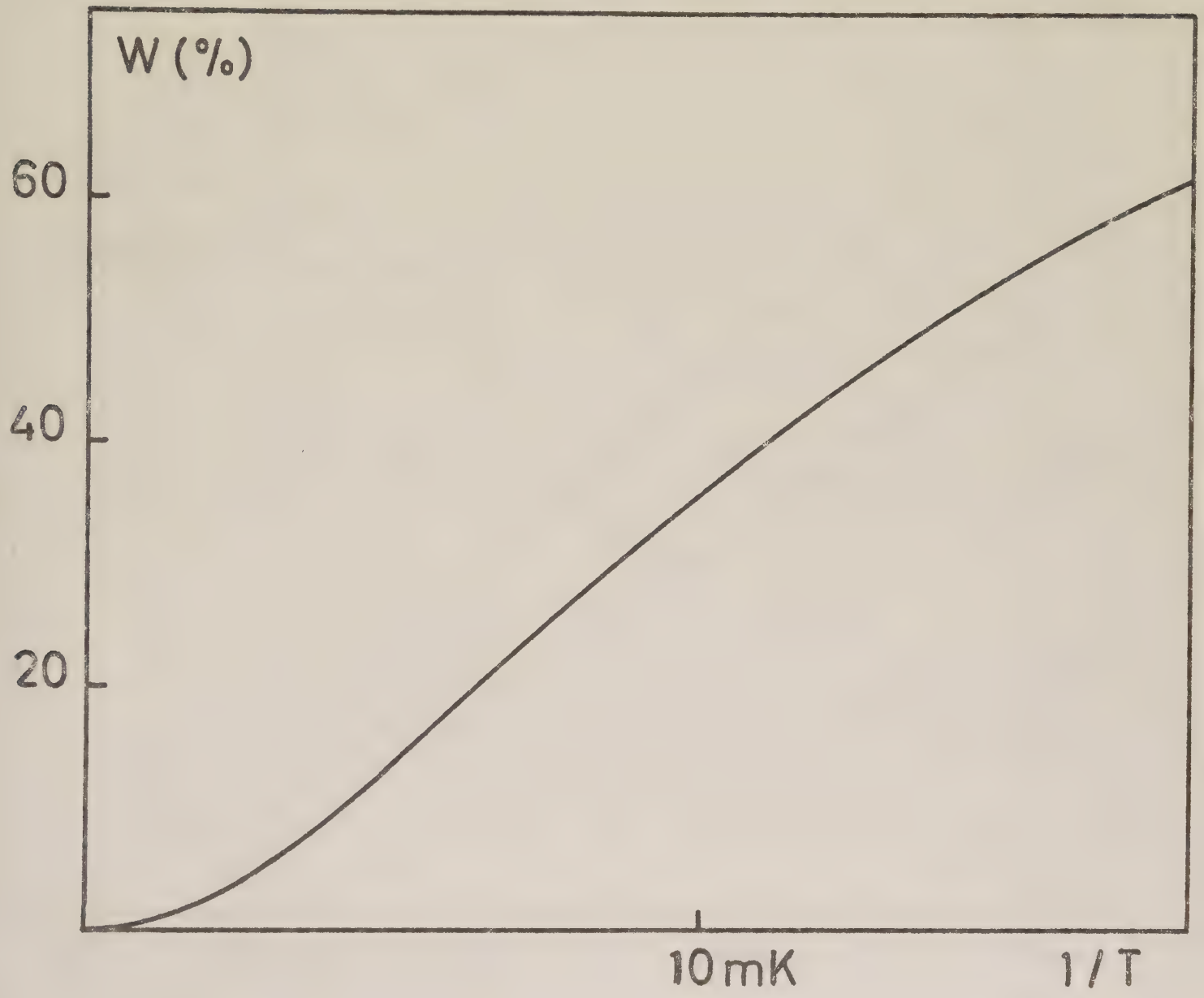
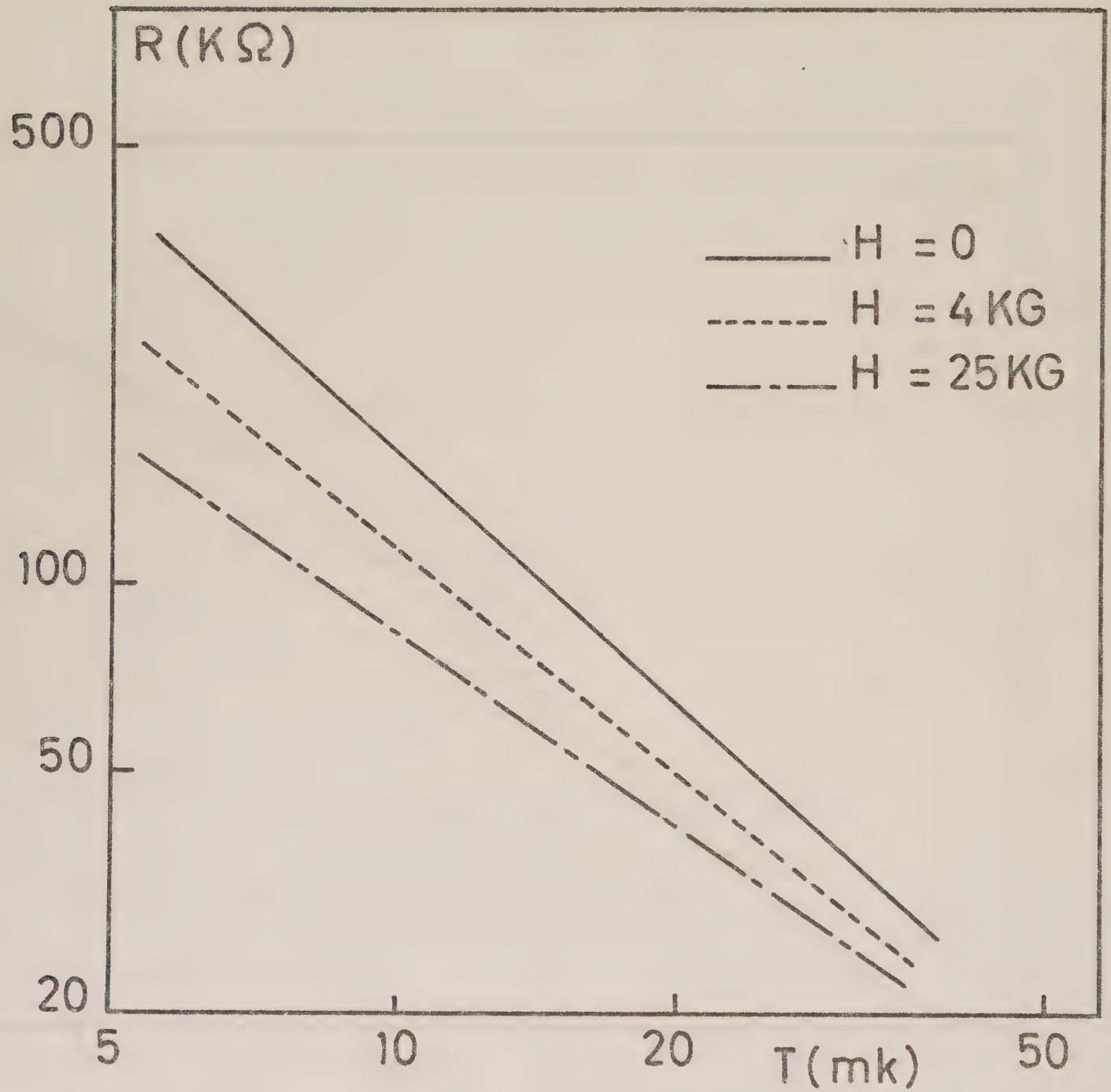


Figure 12 : Thermométrie par résistance au carbonne. Résistance en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique.



Pour obtenir un thermomètre insensible au champ magnétique extérieur, on prendra soit une matrice normale avec une impureté paramagnétique ne présentant pas d'effet Kondo ($\underline{Au}^{54}Mn$) soit une matrice ferromagnétique ($\underline{Ni}^{60}Co$, $Ni^{54}Mn$, $Fe^{60}Co$, $Co^{60}Co$).

Ces thermomètres permettront des mesures dans un champ magnétique supérieur à un certain champ critique H_c nécessaire, dans le premier cas, pour saturer l'aimantation électronique ($H_c \sim 3$ KGaus) et dans le second, pour aligner les domaines. Dans ce dernier cas, le champ critique dépend énormément des dimensions géométriques de l'échantillon (champ démagnétisant) et le cas le plus favorable est celui du $Co^{60}Co$ ou la matrice est un monocristal de Co hexagonal orienté suivant l'axe de plus facile aimantation (thèse J.Sanchez réf 19). Dans ce cas particulier, même en champ nul, tous les domaines sont alignés suivant le même axe. Pour cette raison, on a toujours utilisé un tel thermomètre qui permet les mesures en champs très faibles, nécessaires à l'évaluation d'une température de Kondo.

La figure 11 donne la température en fonction de l'anisotropie mesurée pour un thermomètre de $Co^{60}Co$. On remarque que ce thermomètre couvre une plage de température de 5 mK à 30 mK.

b) Thermométrie par résistance au carbone.

L'inconvénient des thermomètres d'O.N. est qu'ils n'ont pas un temps de réponse très rapide. En effet la température obtenue représente la moyenne des températures pendant le temps de comptage, généralement 10 mn. Pour une mesure d'O.N., cela n'est à priori pas très gênant car la mesure elle-même est une moyenne durant ce même intervalle de temps.

Il peut être cependant très utile d'avoir un thermomètre à temps de réponse rapide pour pouvoir détecter toute fluctuation accidentelle de la température conduisant à des erreurs sur la mesure. En fait les résistances aux carbones sont aussi très utiles lorsque l'on veut faire des mesures en champ faible avec un thermomètre d'O.N qui n'est pas aligné en champ nul, ou encore lorsque l'on veut faire

des mesures à haute température (∿ 30 à 50 mK) lorsque la sensibilité des thermomètres d'O.N. devient mauvaise.

La principale difficulté d'utilisation de ces thermomètres à basse température provient de l'impédance thermique du carbone très élevée qui rend difficile la thermalisation des résistances. On est donc conduit d'une part, à utiliser un pont de mesure dissipant une puissance inférieure à 10^{-14} Watts ainsi qu'une ligne de mesure parfaitement bindée pour éviter tout chauffage parasite par courant haute fréquence, et d'autre part, à usiner les résistances jusqu'à une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres avant de les coller sur un support en cuivre, pour obtenir un bon contact thermique (thèse J.Sanchez réf 19).

On arrive ainsi à faire des mesures avec une très grande sensibilité ainsi qu'une bonne reproductibilité, jusque vers 4 mK (figure 12). Cependant, l'inconvénient de ces thermomètres est d'être très sensible au champ magnétique. Ainsi on a mesuré une magnétorésistance négative de l'ordre de 50% dans 20 KGaus à 5 mK, ce qui limite l'emploi de ces thermomètres à des mesures en champ faible, à moins d'effectuer un étalonnage préalable pour chaque valeur du champ magnétique (réf 20).

CHAPITRE III

METALLURGIE

La principale diffuculté rencontrée dans la préparation des échantillons provient du fait que ceux-ci sont radioactifs.

Dans le cas des terres rares, on est d'ailleurs conduit à préparer l'activité nous-mêmes par irradiation du fait des courtes durées de vie des isotopes observés. Les échantillons seront donc soit observés directement après l'irradiation, soit préparés par implantation ionique (ce qui permet une séparation isotopique), mais dans les deux cas, il sera parfois possible de faire un traitement métallurgique final permettant d'éliminer les problèmes causés par les défauts créés dans la matrice, ou de stabiliser une phase particulière.

Nous n'avons pas cherché à étudier les défauts créés par une irradiation ou une implantation car l'O.N. n'est pas une bonne méthode pour ce genre d'étude du fait que ce n'est pas une méthode spectroscopique comme l'effet Mossbauer ou les corrélations angulaires. Par contre il est possible, à l'aide de telles mesures d'avoir rapidement une bonne idée de la qualité des alliages préparés. En mesurant ainsi différents échantillons, nous avons pu montrer que, même si les ions implantés sont parfaitement solubles dans la matrice, les résultats obtenus dépendent énormément de la sensibilité de la mesure vis à vis des défauts.

1) ALLIAGES PREPARES PAR IRRADIATION

Nous avons préparé directement par irradiation de la matrice les alliages La Ce et Al_2 La Ce. En effet, le Ce^{137m}, isotope le plus sensible pour une expérience d'O.N. est obtenu par réaction nucléaire (p,3 n) du Lanthane dans un flux de protons de 35 MeV.

Le courant de faisceau de 1 µ A fourni par le synchrocyclotron d'Orsay permet d'obtenir les 10µ Ci nécessaires en environ 2 minutes.

a) Qualité des alliages ainsi obtenus

- Concentration en impuretés.

  Etant donné la faible période du Ce^{137m} 10 µ Ci d'activité ne correspondent qu'à un nombre de l'ordre de 10^7 atomes. La réaction ayant lieu dans tout le volume de l'échantillon, la concentration de cerium ne dépassera pas 10^{-2} PPM même pour des échantillons de quelques milligrammes.

- Influence des défauts

  Ceux-ci sont créés d'une part, par les protons incidents mais surtout par le recul des ions Cerium créés dans l'échantillon. Le problème est donc assez semblable à celui de l'implantation avec cependant deux différences importantes : d'une part, la dilution de l'échantillon est très grande et la probabilité pour qu'un atome radioactif aboutisse dans une zone de défauts créés par un atome précédent est très faible ; d'autre part il se produit un échauffement important dans l'échantillon et les défauts se recuisent au fur et à mesure. Par ailleurs le Cérium étant parfaitement soluble dans le lanthane, il se trouvera toujours en position substitutionnelle.

- Etat de la matrice

  Si dans le cas de $La\,Al_2$ Ce, seule la phase cubique est stable, le lanthane par contre présente deux phases stables à la température ambiante (cubique faces centrées et hexagonale compacte), la température de transition étant de 310°. Après irradiation, on obtiendra toujours un mélange des deux phases.

b) Résultats

- Les résultats obtenus sur l'alliage La Al_2Ce ont pu être comparés aux mesures de susceptibilité faites récemment par Felsch et al (21) sur des échantillons préparés de manière classique. En extrapolant leur courbe d'aimantation à 0°K, on obtient un excellent accord avec nos résultats d'O.N. (on est dans un cas de couplage fort et l'O.N. est équivalente à une mesure d'aimantation:chapitre IV 3)).

- Nous avons pu comparer directement les résultats obtenus sur des échantillons de La Ce irradiés et sur d'autres ayant subi une trempe après irradiation. Les proportions des deux phases dans la matrice seront évidemment changées mais, le champ hyperfin à saturation (en champ fort) étant du même ordre de grandeur pour les deux phases (fig.18), sa mesure nous renseignera directement sur l'existence de défauts. Les champs hyperfins mesurés étant toujours compris entre 500 et 600 KOe, on peut conclure que dans l'alliage irradié, le cerium se trouve dans un site substitutionnel qui n'est pas perturbé par la présence de défauts.

2) IMPLANTATION IONIQUE

L'utilisation d'un séparateur d'isotope suivi d'une post-accélération de 80 KVoltspermet de choisir l'isotope qui nous intéresse et de l'implanter directement dans une matrice quelconque. On a pu ainsi préparer des alliages monocristallins de Mg Ce^{137m} ainsi que des alliages polycristallins d'Au Yb^{169} et Au Yb^{175}.

a) Préparation des alliages

α) Alliages de Cerium

Le cerium radioactif est tout d'abord préparé à partir du lanthane dans le synchrocyclotron. Etant donné que le rendement du séparateur est assez faible (environ 5%), il faut partir d'une activité d'environ 1 millicurie pour, compte tenu de la décroissance radioactive,

avoir lors de la mesure une activité de 10 μ Ci sur l'échantillon cela représente un temps d'irradiation de 4 h. Pour pouvoir vaporiser le Lanthane (et le cérium) dans le four du séparateur, il faut former un chlorure de Lanthane. En effet sinon il se formerait un oxyde de Lanthane dont la pression de vapeur est trop faible. Cependant cette chloruration ne peut se faire directement dans le four du séparateur car il se formerait simultanément des traces de chlorure de cuivre $Cu\ Cl_2$ de masse 137 qui serait donc implanté dans l'échantillon.
On place donc le Lanthane contenant le Ce^{137} dans un four à chlore pendant 4 heures avant de l'introduire dans le séparateur.

β) Alliages d'Ytterbium

Les deux isotopes de l'Ytterbium que nous avons regardés sont $l'Yb^{175}$ et $l'Yb^{169}$ qui sont obtenus respectivement à partir de $l'Yb^{174}$ et de $l'Yb^{168}$ par réaction (n,γ). Nous avons donc irradié aux neutrons de la poudre d'oxyde d'Ytterbium naturel qui contient 31% $d'Yb^{174}$ et 0.14% $d'Yb^{168}$ ce qui permet (compte tenu des sections efficaces très différentes : respectivement 55 et 11000 Barns) d'obtenir directement les deux isotopes dans des proportions voisines. La séparation elle-même est plus facile que dans le cas du Ce^{137m} car il est possible de faire la chloruration directement dans le séparateur et, compte tenu des grandes sections efficaces de réaction aux neutrons, il est possible de partir d'activités beaucoup plus fortes.

La plus grande difficulté de l'implantation provient du petit nombre d'ions implantés (10^{11} - 10^{12} atomes) ce qui correspond à un courant de faisceau de 10^{-12}A qu'il n'est pas possible de mesurer. Il est donc impossible de détecter, pendant la séparation, une pollution accidentelle du faisceau.

b) Concentration en impuretés et défauts

Les profondeurs de pénétration à l'énergie d'implantation de 120 Kev, sont de l'ordre de 200 Å. Les impuretés se répartissant dans une couche d'environ 100 Å d'épaisseur (réf 22) compte tenu de la surface du faisceau d'ions (10 mm2) et de la période des isotopes, on est conduit à introduire pour 10 μ Ci d'activité des concentrations locales de l'ordre de 10 ppm pour le cérium et 400 ppm pour l'Ytterbium.

Si les concentrations en impuretés restent donc raisonnables pour les alliages ainsi préparés, le nombre de défauts créés sera assez élevé. En effet, on compte environ 1000 défauts ponctuels créés par ions implantés ce qui correspondrait à des concentrations de 1% pour le cérium et 30% pour l'Ytterbium. En fait ces défauts diffusent à la température ambiante et se regroupent pour former des boucles de dislocations où des amas de lacunes. le problème qui se pose est donc de savoir si ces défauts se rassembleront préférentiellement sur les atomes d'impuretés: c'est à dire que ces dernières seront dans des sites très perturbés ou si au contraire les impuretés resteront dans de "bons" sites intersticiels.

Les résultats dépendront donc d'une part de la dynamique des défauts (mobilité, interaction avec les impuretés) et d'autre part de la sensibilité de la mesure à la proximité des défauts. Pour plus de détails sur la structure des défauts créés par l'implantation, voir les articles de H de Ward et H.Bernas (réf. 22).

c) Résultats

α) Monocristal Mg Ce

L'intérêt de cet alliage est que dans le cas d'une matrice hexagonale, le champ hyperfin à saturation présente une très forte dépendance angulaire correspondant à l'anisotropie du facteur de Landé dans un

état de champ cristallin donné (appendice 2).

Etat de champ cristallin	$\pm \frac{1}{2}$ >	$\pm \frac{3}{2}$ >	$\pm \frac{5}{2}$ >	résultat expérimental
H_{yp} //	400	1200	2000	550
H_{yp}	1200	0	0	850

La saturation rapide du champ effectif expérimental prouve que le couplage résonnant est faible comme on pouvait s'y attendre (réf 31). Les valeurs du champ hyperfin à saturation cependant, ne correspondent pas du tout avec ce que l'on attend dans l'un quelconque des trois états de base possibles.

Il faut cependant remarquer deux points :

- l'anisotropie du champ hyperfin nous conduit à penser que l'on est plutôt dans un état $|\pm 1/2>$ ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans d'autres matrices hexagonales (La Ce, Y Ce.....)

  En effet, pour un état $|\pm 3/2>$ ou $|\pm 1/2>$, le champ hyperfin serait rigoureusement nul perpendiculairement à l'axe c, et l'anisotropie du rayonnement γ mesurée changerait même de sens pour une légère désorientation par rapport à cet axe (pas de champ effectif).

- En faisant une moyenne sur toutes les directions de l'espace, on obtient sensiblement la bonne valeur de champ hyperfin (750 KOe) cela prouve que les atomes de cerium restent tous bien magnétiques et sont dans un environnement pas trop perturbé.

On peut comparer ces résultats avec les mesures de Flouquet (réf 5) sur les alliages polycristallins Au Ce et Ag Ce préparés par la même technique. Ces dernières, en effet, correspondent

parfaitement au calcul du champ hyperfin dans un état Γ_7 (symétrie cubique) et l'influence des défauts semble négligeable. Cela provient du fait que, en travaillant sur des alliages polycristallins, on ignore toutes les désorientations locales qui expliquent la faible anisotropie du champ hyperfin dans le Mg Ce.

β) Alliage Au Yb

Dans le cas de l'Au Yb, du fait de la bonne solubilité de l'Ytterbium, il a été possible de fondre des alliages préparés par implantation (sous ampoule scellée dans un creuset en graphite). On a pu ainsi comparer directement les résultats obtenus avec un alliage implanté et un alliage théoriquement parfait (figure 13 et 14). Par ailleurs, Krane et al (17) ont étudié un alliage préparé par irradiation directe d'Au Yb à 1% que nous comparerons à nos résultats.

Les résultats sur les deux isotopes étant parfaitement cohérents, (figure 13 et 14) nous ne discuterons ici que le cas de l'Au Yb^{175} du fait de la difficulté supplémentaire due aux réorientations possibles sur les niveaux intermédiaires de 379 et 316 Kev (36 ns et 660 ns) du T_m^{169}. Le champ hyperfin de cet alliage ayant été mesuré par R P E (réf 23) H_{yp} = 1.8 M Oe), une mesure d'O.N. en champ fort donne en principe directement la valeur du moment nucléaire de l'isotope Yb^{175} si l'on suppose toutes les impuretés parfaitement orientées.

Nous allons donc comparer ici les résultats obtenus pour les différents échantillons.

	Alliages	concentration	μ_{Yb}^{175} moment nucléaire	référence
1	échantillon implanté et fondu	< 1 ppm	0.58±0.06	(25)
2	échantillon implanté	∿ 100 ppm	0.29±0.06	(24)-(25)
3	échantillon irradié	∿ 10.000 ppm	0.40±0.05	(17)

- Tout d'abord, on peut conclure que l'alliage 1 est certainement celui qui donne le résultat le plus proche de la vérité. En effet toutes les perturbations à un alliage parfait conduisent à une diminution apparente de l'anisotropie observée donc du moment nucléaire.

Une concentration locale trop élevée en impuretés conduit à des interactions qui peuvent être décrites par un champ moléculaire qui détruit l'alignement de toutes les impuretés (thèse Taurian réf 6).

La présence de précipité d'Yb sous forme de composés intermétalliques ou d'oxyde. En effet l'Ytterbium métallique est non magnétique et l'oxyde présente un ordre antiferromagnétique avec un fort effet quadrupolaire à 2.3°K (réf 26) ce qui conduit à une anisotropie nulle.

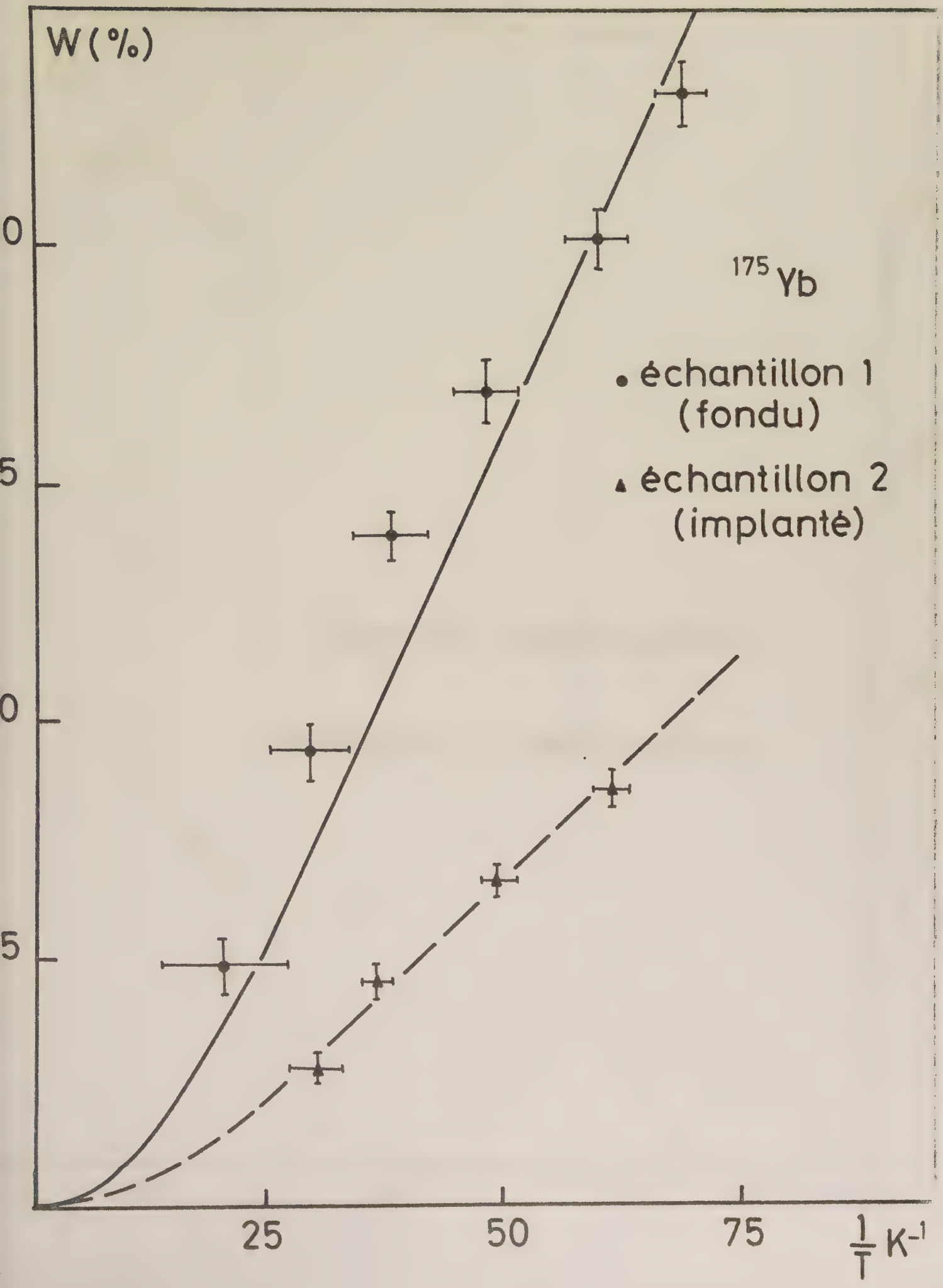
La présence de défauts cristallins proches des impuretés conduit de même à une désorientation locale due à une forte interaction quadrupolaire dans un champ cristallin très perturbé.

- La diminution apparente du moment nucléaire dans l'échantillon 3 est certainement due à la concentration trop élevée d'impuretés. En effet, l'alliage a été préparé classiquement et il n'y a aucune raison pour que les Yb ne soient pas dans de bons sites substitutionnels (la solubilité de l'Yb dans l'or est de l'ordre de 6% (réf 27).

  Il semble par contre raisonnable de penser que, à cette concentration (1%) les interactions entre impuretés sont suffisantes pour créer des désorientations compte tenu du faible champ magnétique appliqué sur cet échantillon (3 kOe).

- La diminution observée dans l'échantillon 2 par contre, n'est certainement pas due à cet effet. En effet, si l'on compare sur la figure 15 les variations en champ faible, du champ effectif des échantillons 1 et 2, on s'aperçoit que l'échantillon 2 n'est pas plus difficile à orienter, ce qui serait le cas en présence d'interactions. Cela est parfaitement cohérent avec les concentrations calculées de l'ordre de 100 ppm << 1%. En fait, le plus

Figure 13 : Anisotropie de l'Yb^{175} (rayonnement 283 Kev)



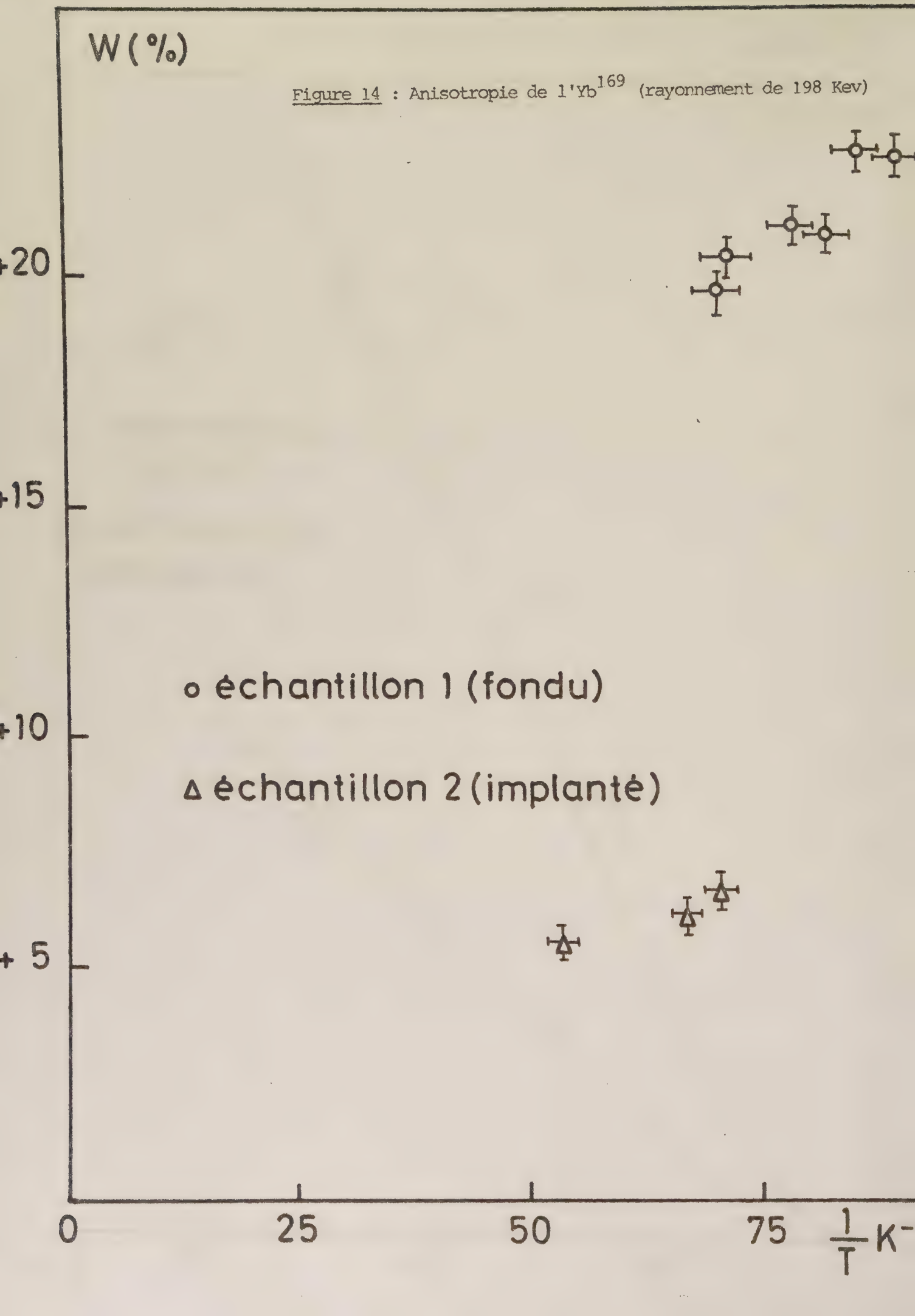


Figure 14 : Anisotropie de l'Yb^{169} (rayonnement de 198 Kev)

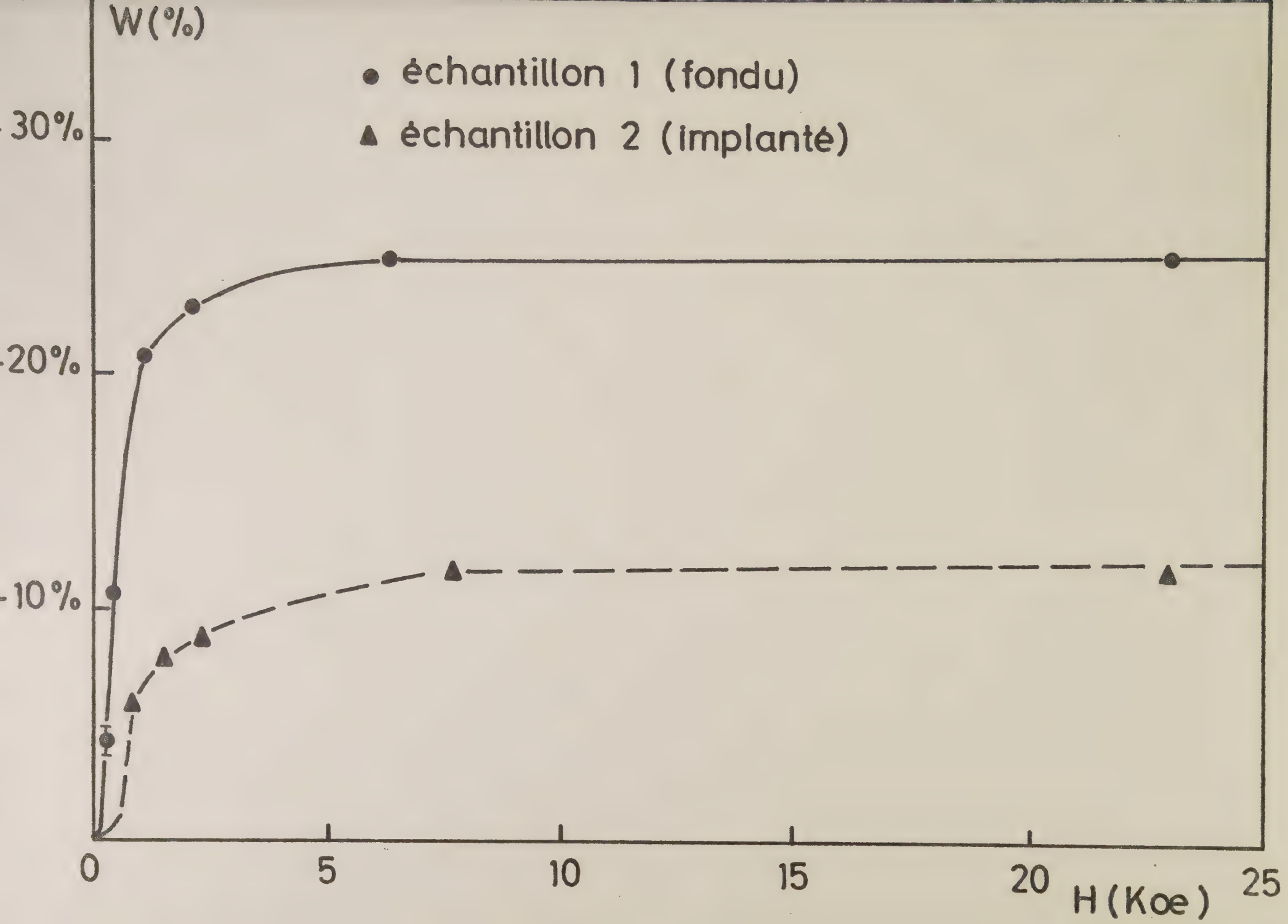


Figure 15 : Anisotropie de Yb^{175} en fonction du champ appliqué pour $1/T = 70°K^{-1}$

simple, pour expliquer cette atténuation, est de considérer que, tandis qu'une fraction α des atomes d'Ytterbium sont dans de bons sites substitutionnels et bien magnétiques, les autres atomes $(1-\alpha)$ sont non magnétiques ou complètement orientés dans une direction arbitraire. En prenant $\alpha = 0.35$, on explique parfaitement les résultats en bas champ ($H < 5$ kOe) figure 16 alors que en fort champ on arrive à orienter une très petite fraction des impuretés non orientées, ou encore α augmente légèrement ($\alpha = 0.45$) Le problème est donc de comprendre pourquoi environ 65% des atomes d'Yb sont dans une situation ne présentant aucune anisotropie. On peut remarquer tout d'abord que cela ne peut être dû à une pollution accidentelle du faisceau d'ions par un composé de masse 175. En effet, on observe le même effet sur l'isotope ^{169}Yb. D'autre part, il est difficile de comprendre comment auraient pu se former des précipités d'Yb. En effet, à la température de l'implantation ($\sim$ 300°K) les atomes d'Yb ne diffusent pas dans l'or. Par contre, à cette température, les lacunes sont très mobiles (réf 22) On peut donc supposer que ces dernières, qui se recuisent sous forme de boucle, vont le faire préférentiellement à proximité des atomes d'Yb. Le champ cristallin sur l'impureté sera alors fortement perturbé et l'on peut penser que l'intéraction quadrupolaire sera suffisante pour bloquer complètement le magnétisme de l'Ytterbium. En effet, le moment quadrupolaire du ^{175}Yb doit être du même ordre de grandeur que celui du ^{169}Yb, soit $Q \sim 4$ barns (réf 29). On peut remarquer que les résultats obtenus avec les alliages implantés Au Ce et Ag Ce sont par contre très bons, vraisemblablement parce que le moment quadrupolaire du $^{137\,m}$Ce est beaucoup plus faible.($Q \sim 0{,}1$ barn).

En fait, ce résultat est confirmé par les mesures de Bernas et al (30) en microscopie électronique sur le même alliage : Ils observent les boucles de lacunes et montrent que seuls erviron 33% des ions implantés sont dans une zone relativement propre (pas de défauts).

La conclusion à tirer de cette étude est que, même dans le cas où l'impureté est parfaitement soluble dans la matrice, l'implantation ne conduit pas en général à un alliage parfait et,

dans le cas où la mesure est suffisamment sensible à la proximité des défauts, les résultats ne peuvent être interprétés simplement.

3) STABILISATION DE LA PHASE CUBIQUE DANS LE LANTHANE

Comme nous venons de le voir, le lanthane, après irradiation, présente toujours un mélange des phases cubiques et hexagonales.

En fait, nous avons cherché à obtenir la phase cubique. En effet, dans une phase hexagonale, surtout en présence d'une pression non hydrostatique, on a de grandes chances d'obtenir des orientations privilégiées des microcristaux qui, compte tenu de l'anisotropie de la constante hyperfine, fausseraient complètement la mesure. Par ailleurs au dessus de 23 kbars, seule la phase cubique est stable et, en partant de la phase hexagonale, on obtient une transition gênante.

On est donc conduit à effectuer une trempe rapide de l'alliage, après l'irradiation. On a utilisé pour cela, deux méthodes.

- Trempe ultra-rapide.

Avec l'aide de Dixmier, nous avons mis au point un dispositif de trempe par écrasement d'une gouttelette de métal en fusion entre deux blocs de cuivre. Les résultats sont excellents (aux rayons X, il n'apparait aucune trace de phase hexagonale) mais les difficultés opératoires liées à la radioactivité de l'échantillon nous ont conduit à utiliser une technique plus simple.

- Recuit au four H.F.

Récemment, nous avons réalisé pour le four H.F. du laboratoire, un dispositif de pompage permettant de fondre des échantillons radioactifs sur socle refroidi. Si l'on coupe brusquement la haute fréquence, l'échantillon étant en général de petite dimension (3 mm de diamètre) on obtient une trempe suffisamment efficace.

L'intérêt supplémentaire de cette technique est qu'il est ainsi possible de préparer, après irradiation, tous les alliages ternaires contenant du La Ce.

Ainsi on a pu préparer les échantillons $La_x\ Th_{(1-x)}Ce$.

CHAPITRE IV

RESULTATS

1) Un exemple de couplage faible : l'Au Yb

Le cas de l'Au Yb est fortement controversé car, tandis que des mesures de RPE (réf 32) montrent une forte constante d'échange Γ négative (alliage Kondo), les mesures de résistivité ne semblent pas présenter de fort minimum (réf 33), caractéristique de l'échange résonnant. Récemment, Murani(34) a néanmoins observé un léger minimum, tandis que Gonzalès et Imbert (35) ont mesuré par effet Mössbauer, une déviation à la loi de Korringa de relaxation de l'impureté, qu'ils ont interprétée comme un terme d'ordre supérieur dans une perturbation de Kondo.

Pour essayer d'estimer directement cette température de Kondo, nous avons mesuré des échantillons préparés à partir des isotopes ^{175}Yb et ^{169}Yb en orientation nucléaire. Pour séparer les isotopes et obtenir une plus grande dilution, les échantillons ont été soit implantés, soit fondus après l'implantation (chapitre III) mais nous ne discuterons ici que les résultats sur les seconds du fait de l'influence prépondérante des défauts sur les premiers. Après avoir discuté les résultats obtenus sur l'Au ^{175}Yb dont tous les sous niveaux nucléaires intermédiaires ont des durées de vies très courtes nous observerons les effets de réorientation sur les niveaux intermédiaires du T_m^{169} dans l'alliage Au ^{169}Yb.

a) Effet Kondo Au^{175}Yb

La figure 16 montre que le champ effectif mesuré en fonction du champ appliqué sur l'échantillon Au^{175}Yb fondu, suit parfaitement la courbe théorique calculée en supposant l'ion Yb dans un état fondamental Γ_7 avec un champ hyperfin H_{yp} = 1.8 Moe, g = 3.34 et un moment nucléaire déterminé en fort champ μ_n = 0.58.

On en déduit que le couplage avec les électrons de conduction ne produit aucune perturbation visible sur l'Hamiltonien de l'ion libre. Cependant, l'expérience d'O.N. ne permet pas de déterminer le signe de la constante Γ dans l'Hamiltonien d'échange $\mathcal{H} = -\Gamma \vec{S}.\vec{s}$. La seule conclusion certaine est que, si Γ est négatif, alors la température de Kondo associée est faible devant la température expérimentale correspondant à l'énergie du couplage hyperfin soit $T_K \ll 10$ mK.

Récemment, Frossati et al (réf 36) ont effectué des mesures comparables en mesurant directement sur des isotopes différents (Yb^{171} et Yb^{174}) l'aimantation à très basse température à l'aide d'un SQUID. Ils ont obtenu exactement le même résultat que nous, c'est à dire que l'impureté suit parfaitement un Hamiltonien d'ion libre :

$$\mathcal{H} = A \vec{I} \vec{S} + g\mu_B \vec{H} \vec{S} + g_n \mu_n \vec{H} \vec{I}$$

L'effet est spectaculaire dans le cas de Yb^{171} car, dans ce cas, I = S = 1/2 et l'état fondamental F = 0 est un singulet non magnétique.

Par des mesures statiques sur l'impureté, à des températures de l'ordre de grandeur du couplage hyperfin ($T_{ex} \sim 10$ mK) il est donc impossible de détecter une température de Kondo beaucoup plus faible.

Par contre, à l'aide de mesures mettant en jeu des processus dynamiques, il est possible de voir des effets d'interaction résonnante des électrons de conduction bien au dessus de T_K. Ainsi les effets de relaxation observés par Gonzalès et Imbert par effet Mössbauer[35] conduisent à une constante de couplage $\Gamma = -0.3$ eV qui correspond, du fait de la faible densité d'état de l'or ($\rho = 0.1$) à des températures de Kondo très faibles

($T_K = T_F \exp\left(-\frac{1}{\Gamma\rho}\right) \rightarrow T_K = 3.10^{-4}$ °K) .

De même, des mesures de résistivité faites par Murani[34] sur l'Au Y comparées à l'Au Gd et l'Au Ce, montrent l'existence d'un effet Kondo dans Au Yb. En fait, on a donc là un système où la température

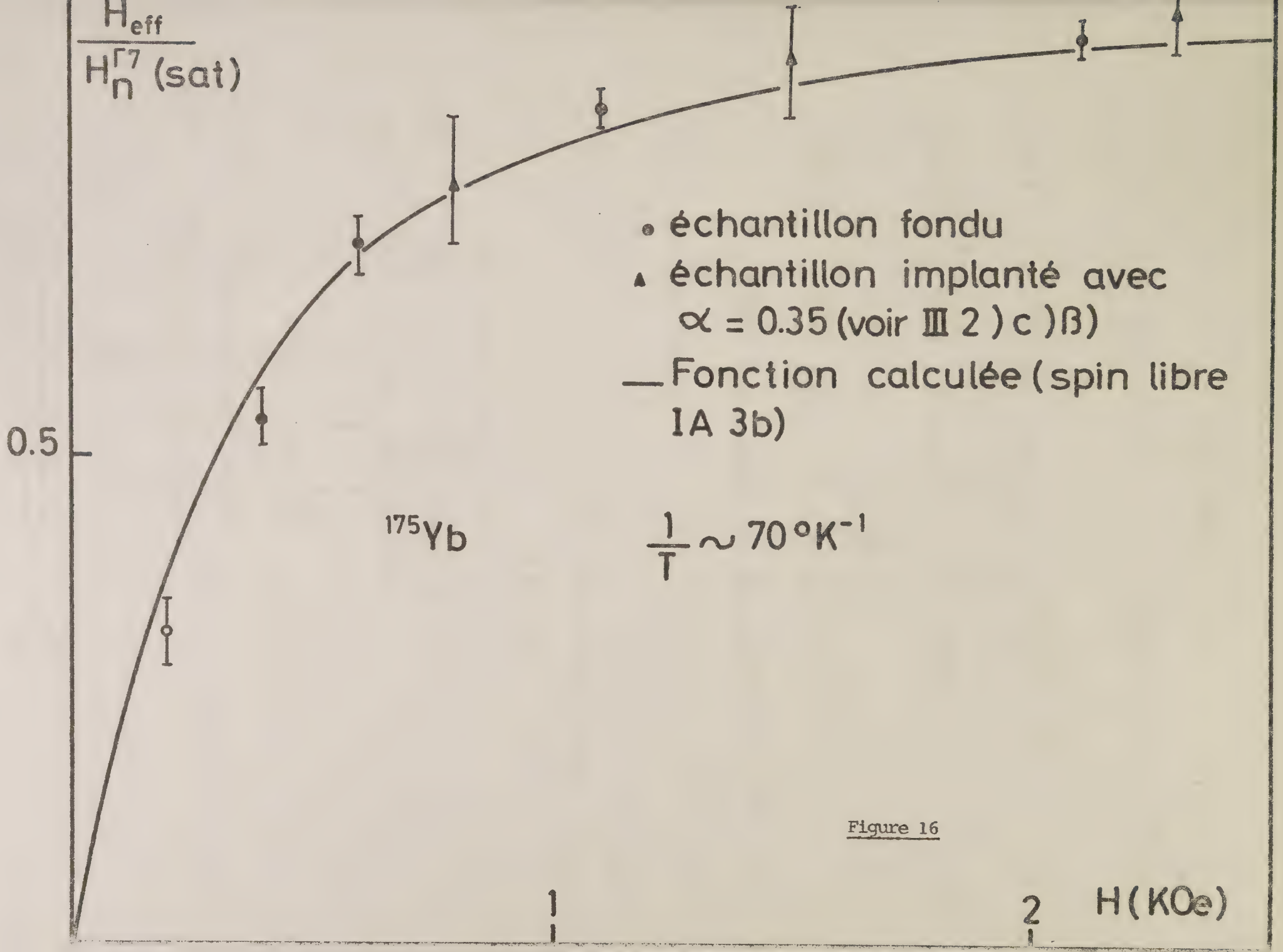
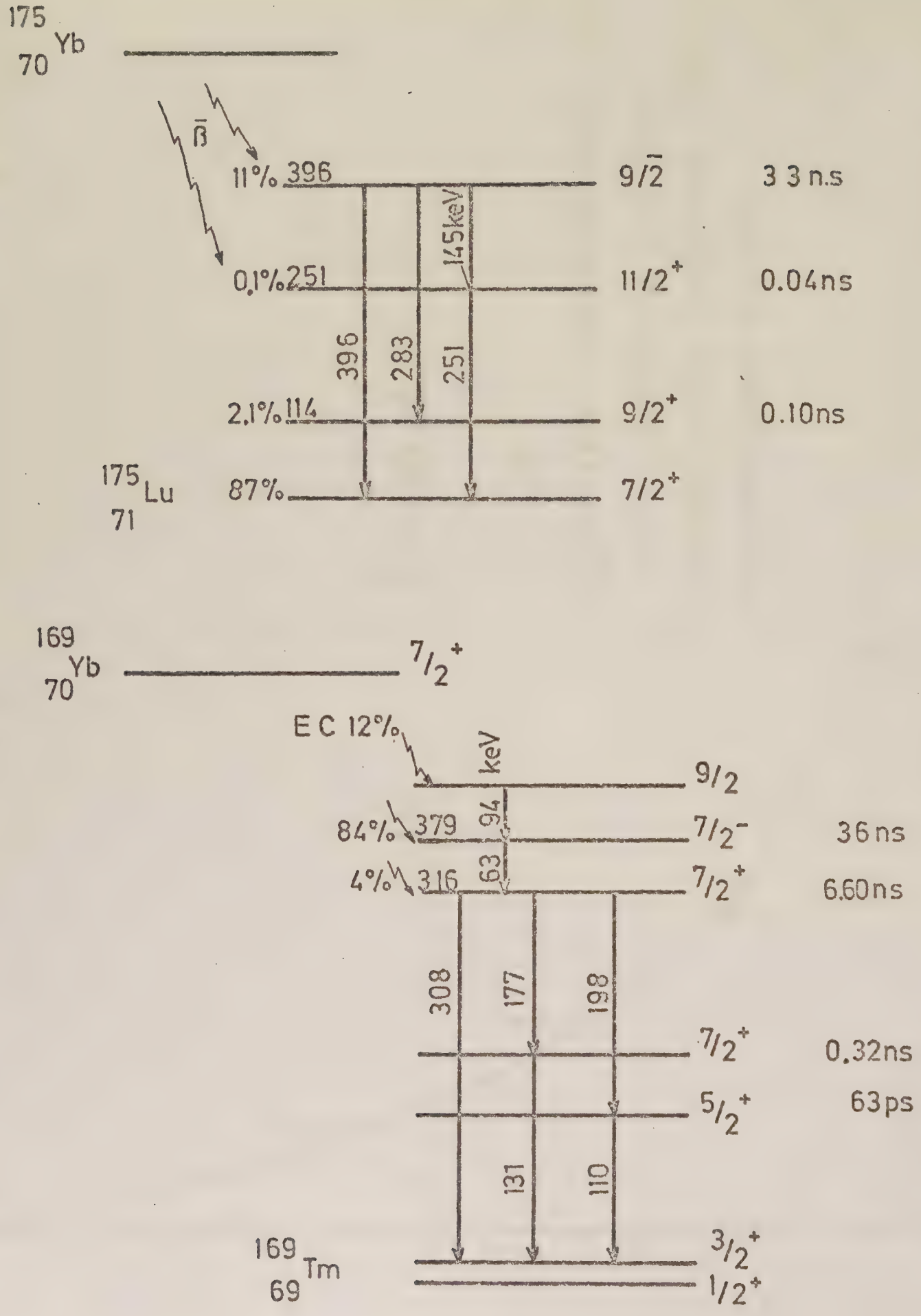

$\frac{H_{eff}}{H_n^{\Gamma 7}(sat)}$
0.5
• échantillon fondu
▲ échantillon implanté avec
$\alpha = 0.35$ (voir III 2) c)ß)
— Fonction calculée (spin libre
IA 3b)
^{175}Yb
$\frac{1}{T} \sim 70\,°K^{-1}$
1
2
H(KOe)

Figure 16

Figure 16 b


175 70 Yb
β⁻
11% 396
0.1% 251
2.1% 114
87%
145keV
396
283
251
9/2⁻
11/2⁺
9/2⁺
7/2⁺
3 3 n.s
0.04ns
0.10ns
175 71 Lu
169 70 Yb
7/2⁺
EC 12%
keV
84%
379
94
4%
316
63
9/2
7/2⁻
7/2⁺
36 ns
6.60ns
308
177
198
131
110
7/2⁺
5/2⁺
0.32ns
63ps
169 69 Tm
3/2⁺
1/2⁺

de Kondo est plus petite que la température caractéristique du couplage hyperfin.

L'interaction du système avec les électrons de conduction doit donc dépendre du spin et du moment nucléaire de l'isotope d'Ytterbium considéré (chap.I). Cependant la mise en évidence expérimentale d'une telle dépendance parait très délicate. En effet les mesures statiques (O.N. et aimantation) ne permettant pas la mise en évidence dans ce cas de l'effet Kondo, il faudrait faire des mesures de résistivité sur des alliages composés avec les différents isotopes stables de l'Yb à très basse température.

b) Réorientation sur les niveaux intermédiaires du Tm^{169}

Dans le cas de $l'Yb^{169}$, nous avons pu observer les rayonnements γ de 198, 308 et 177 Kev.(voir figure 16 b).

Cependant, si l'effet du recuit après l'implantation ainsi que la dépendance en champs sont les mêmes que dans le cas de $l'Yb^{175}$, les valeurs absolues mesurées pour l'anisotropie ne correspondent pas du tout avec ce que l'on attend bien que tous les paramètres nucléaires soient bien connus (29-17).
Pour expliquer les résultats, on est obligé de supposer qu'il apparait une réorientation partielle du noyau de T_m^{169} sur le niveau de 379 kev (36 nsec) ou de 316 kev (660 n sec). On obtient alors un coefficient d'atténuation g = 0.27 pour H = 300 Oe, et g =0.42 en champs magnétiques forts (H>5 Koe). Cet effet peut être expliqué par deux phénomènes bien différents :

- un effet de relaxation conduisant à une mise à l'équilibre thermique du niveau intermédiaire.
- un effet purement statique de désorientation semblable à ce que l'on observe en corrélation angulaire.

Dans notre cas, les effets de relaxation peuvent très bien expliquer le phénomène. En effet, les temps de relaxation nucléaires d'une impureté paramagnétique sont courts de l'ordre de la micro-seconde, ce qui est comparable à la durée de vie du

niveau de 316 kev (0.6 μ s).D'autre part, le Tm dans l'or étant dans un état singulet de champ cristallin avec le premier état excité à 7°K (réf 38), l'aimantation induite par le champ reste faible et la relaxation conduit à une diminution de l'anisotropie.

Le second effet par contre, doit être faible dans notre cas. En effet, pour qu'une réorientation statique apparaisse, il faut soit, que le noyau soit couplé avec un doublet électronique dégénéré (37) ce qui n'est pas le cas, du fait du champ cristallin, soit qu'il existe une intéraction statique ayant une orientation différente de celle du noyau initial. Cette dernière hypothèse n'est guère probable dans notre alliage ou la concentration d'impureté est très faible. Par contre, de tels effets peuvent expliquer l'atténuation beaucoup plus forte (g = 0,11) mesurée par Krane et al (17) opérant sur un alliage à 1% d'Ytterbium.Là alors, les interactions entre impuretés peuvent être responsables d'une orientation locale différente de celle du champ magnétique appliqué, notamment par l'intermédiaire d'un gradient de champ électrique.

2) Etude du La Ce

Le but de cette étude était de préciser les mesures faites par Flouquet (5) sur un échantillon de phase mal définie. Ayant obtenu des échantillons parfaitement cubiques, nous avons pu montrer l'importance du champ cristallin, l'état fondamental étant un Γ_7, et nous avons mesuré une température de Kondo $T_K \sim$ 50 mK. La mesure nous a aussi permis de préciser la valeur du moment nucléaire du Ce^{137m}, les résultats antérieurs n'étant qu'une estimation à partir de mesures indirectes.

a) Hamiltonien d'échange dans le cas des terres rares

Dans un modèle de Friedel-Anderson(7-8-)seules en général les conditions d'apparition d'un magnétisme de spin sont remplies pour les impuretés 3 d car l'interaction intraorbitale d'échange direct privilégie un couplage des électrons suivant la règle de Hund .Dans

les terres rares, par contre, le couplage spin orbite étant beaucoup plus fort (>0,1 eV), le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ sera bien défini et l'on sera toujours dans une situation ou le magnétisme sera un mélange de spin et d'orbite.(sauf dans le cas du gadolinium ou la couche 4 f étant à moitié remplie, le terme orbital est nul). L'Hamiltonien d'échange $\mathcal{H}_1 = -2\Gamma \vec{S}\,\vec{s}$ n'a donc à priori pas de fondement mais il a cependant été utilisé avec succès pour interpréter les premiers résultats sur les impuretés de terres rares : présence d'effet Kondo lorsque le couplage résonnant est prépondérant, c'est à dire $\Gamma<0$. Cependant lorsque l'on veut interpréter les résultats en terme de spin et d'orbite, on obtient des résultats incohérents. En effet lorsque l'on se trouve dans un état de moment cinétique total déterminé, on a $S = (g_j-1)\,J$ et l'hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_1 = -2\,\Gamma\,(g_j-1)\,\vec{J}\,\vec{s}$$

cela conduit, dans le cas du cerium par exemple, ou $(g_j-1)< 0$, à l'existence d'effet Kondo pour $\Gamma>0$.

Pour résoudre ce problème dans le cas du cerium, Coqblin et Schrieffer (16) sont partis de l'Hamiltonien d'Anderson, en tenant compte des interactions de spin et d'orbite entre les électrons de conduction et l'impureté.Pour cela ils ont développé les fonctions propres des états du gaz d'électron, en fonction de leur moment cinétique total, soit $|K, l, j, j_z\rangle$. Seuls les états pour $l = 3$ (électrons 4 f) et $j = \frac{5}{2}$ ($J = \frac{5}{2}$ pour le cerium) interviendront. On obtient alors l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = -\Gamma \sum (c^{+}_{k'm'}\, c_{k\,m})(c^{+}_{m}\, c_{m'} - \frac{\delta_{m\,m'}}{2j+1} \sum_{m''} n_{m''})^{+}$$

avec $\Gamma = \dfrac{(V_{kF})^2}{E_o}$

ce dernier nous donne bien l'existence du minimum de résistivité pour $\Gamma<0$.

En fait, à de faibles coefficients numériques près, il redonne les mêmes valeurs que $\mathcal{H}_1$ ce qui justifie à posteriori l'utilisation de ce dernier.

+ $c^{+}_{m}\, c_{m}$ et n_m sont les opérateurs création, annihilation et nombre d'électrons dans l'état 4 f, $J = 5/2$ et $M = m$. c^{+}_{km} et c_{km} sont les opérateurs création et annihilation d'un électron de conduction dans un état $|k, 3, 5/2, m\rangle$.

b) Effet du champ cristallin

On pourrait penser, à priori, que dans un modèle de Friede Anderson, le champ cristallin n'aura pas d'effet tant qu'il sera faible devant la largeur du niveau lié virtuel. En fait, la difficulté provient du fait que les différents niveaux de champ cristallin sont des niveaux à 1 particule qui ne peuvent être occupés simultanément et qui ne sont donc représentés que par un seul niveau lié virtuel. La formulation de Hirst (39) d'apparition du magnétisme, montre d'ailleurs clairement le découplage existant entre les forces intra atomiques définissant la configuration électronique de l'impureté et les phénomènes d'interaction avec les électrons de conduction conduisant à un élargissement du niveau ainsi considéré. Simultanément, Cornut et Coqblin d'une part (40), et Borchi et de Gennova d'autre part(41-42-43) ont entrepris de calculer les propriétés des alliages de cerium en présence de champ cristallin.

α) Cornut et Coqblin sont partis de l'Hamiltonien d'Anderson (8) en remplaçant le terme $E_o\ n$ par une énergie dépendant du niveau de champ cristallin considéré, soit $E_m\ n_m$:

$$H = \sum_{k\ m} \varepsilon_k n_{k,m} + \sum_m E_m\ n_m + \frac{1}{2} U \sum_{m \neq m'} n_m\ n_{m'}$$

$$+ \sum_{k,m} (V_{kF}\ c^+_{km}\ c_m + V^+_{kF}\ c^+_m\ c_{k\ m})$$

En fait, on suppose ici que les états propres de champ cristallin sont les états $|J, m>$ ce qui n'est vrai que dans un système hexagonal. Dans le cas contraire, un simple changement de base permettra d'obtenir un Hamiltonien semblable. En traitant le terme d'échange à l'aide de latransformation de Schrieffer-Wolf (9), on obtient, pour l'interaction resonnante :

$$H = \sum \Gamma_{mm'} c^+_{k'm'}\ c_{k\ m} (c^+_m\ c_{m'} - \delta_{m\ m'} < n_m >)$$

$$\text{avec} \quad \Gamma_{m\ m'} = \frac{|V_{kF}|^2}{2} \left(\frac{1}{E_m} + \frac{1}{E_{m'}}\right)$$

En calculant alors la résistivité en fonction de la température, on obtient des termes logarithmiques qui correspondent à des températures de Kondo dépendant du nombre d'états de champ cristallin occupés et de leur dégénérescence soit, dans l'hypothèse d'un couplage direct nul :

$$kT_{k''} = D'' \exp\left(-\frac{1}{n(E_F)\lambda_n |J|}\right)$$

λ_n représentant le nombre total d'états occupés à la température considérée. Lorsque tous les états sont occupés, on retrouve bien le même résultat qu'en l'absence de champ cristallin ($\lambda_n = 2j + 1$) Par contre, à basse température, lorsque seul l'état fondamental de champ cristallin est occupé, on obtient une température de Kondo beaucoup plus faible qui seule représente la compensation totale du moment magnétique de l'impureté.

Ce modèle conduit donc à un effet Kondo quelque soit la forme du champ cristallin car l'Hamiltonien de départ permet toutes les transitions de l'impureté, y compris celles qui correspondent à une variation du moment cinétique total $\Delta M \neq 1$.

β) Parallèlement, Borchi et De Gennaro sont partis de l'Hamiltonien d'échange :

$$\mathcal{H}_1 = -\Gamma \vec{S} \vec{s}$$

et ont montré que celui-ci conduisait à un effet Kondo même si (g_j-1) est négatif, dans le cas d'un champ cristallin cubique dont le doublet Γ_7 est fondamental (réf 41). En effet, en posant $\Gamma' = (g_j-1)\Gamma$ on obtient pour la résistivité :

$$\rho = \rho_o (T)\left[1 + 4\Gamma \; n(E_F) \; \psi (T)\right]$$

Or, alors que, en l'absence de champ cristallin $\psi(T)$ varie comme $\mathrm{Log}(KT/D)$ pour $T \to 0$, en présence de ce dernier, on trouve une divergence en $-\mathrm{Log}(KT/D)$ ce qui conduit à un effet Kondo pour $\Gamma' > 0$ soit $\Gamma < 0$. Cela est dû au fait que le doublet Γ_7 se comporte en

fait, comme un spin $\frac{1}{2}$ avec un facteur de Landé négatif $g = -\frac{5}{3}$ (appendice). L'Hamiltonien d'échange s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_1 = -\Gamma\,(g_j - 1)(-\tfrac{5}{3})\;\vec{S}\,.\,\vec{s}$$

soit : $$\mathcal{H}_1 = -\Gamma \times \frac{5}{21}\;\vec{S}\,.\,\vec{s}$$

ce qui rétablit l'effet Kondo pour $\Gamma < 0$.

Cependant,cela n'est vrai que dans quelques cas très particuliers En effet, le même calcul a été fait pour étudier l'alliage Y Ce dans le cas d'un champ cristallin hexagonal en supposant le doublet $|\pm\frac{1}{2}>$ fondamental (réf 43), la fonction ψ (t) obtenue pour la résistivité présente alors une divergence positive même en présence du champ cristallin, ce qui implique une constante d'échange $\Gamma' < 0$ donc $\Gamma > 0$. Cela était prévisible car, quoique le doublet $|\pm\frac{1}{2}>$ ne soit pas, ici, équivalent à un spin 1/2 du fait de sa forte anisotropie, l'opérateur J^+ fait bien passer du niveau $|-\frac{1}{2}>$ au niveau $|+\frac{1}{2}>$ ce qui implique que le doublet se comportera comme un spin de même sens que J (appendice). On obtie donc le résultat surprenant que le cerium étant Kondo dans les deux phases du Lanthane, cubique et hexagonale, la constante d'échange Γ changerait de signe d'une phase à l'autre. Cela montr bien que l'Hamiltonien d'échange négligeant toute interaction orbitale même s'il permet des calculs relativement simples, n'a pas de sens dans le cas du couplage résonnant des terres rares.

Ce même Hamiltonien conduit par ailleurs à des résultats étonnant Ainsi Maranzana (44) a montré que si le fondamental de champ cristallin est un niveau $|\pm 5/2>$ (dans une symétrie hexagonale), il ne peut y avoir de divergence pour $T \to 0$ car seules les transitions $J = \pm 1$ sont permises par l'Hamiltonien d'échange. Par contre, il apparaitra des pics de résistivité à une température correspondant à l'écart en énergie entre les niveaux $|\pm 5/2>$ et $|\pm 3/2>$.

De tels effets n'ont pu être mis en évidence expérimentalement du fait qu'il n'existe pas(à notre connaissance) d'alliage dilués Kondo où le cérium soit dans un état de champ cristallin $|\pm 3/2>$ ou $|\pm 5/2>$.

Il n'est donc pas possible de départager les deux théories expérimentalement. En effet les résultats, aussi bien pour la susceptibilité que pour la résistivité sont très voisins (fig 17) dans le cas d'un fondamental $|\pm 1/2>$ ou Γ_7.

En fait Blandin(45), en étudiant l'interaction d'échange dans les terres rares a montré que même dans le cas du Gadolinium où le moment orbital est bloqué, l'interaction dû au mélange s f ne peut être décrite par un potentiel local et un Hamiltonien $\mathcal{H}_I = -\Gamma \vec{S},\vec{s}$ du fait de la forte variation angulaire de cette dernière, en $\rho(\cos \theta_{kk'})$. Dans le cérium, en particulier, il semble donc bien que seul l'Hamiltonien de Cornut-Coqblin permet d'expliquer les mécanismes d'interaction d'échange.

Cependant par la suite, dans le cas ou les mesures se font à des températures faibles devant le splitting cristallin, on traitera le doublet fondamental en utilisant l'Hamiltonien $\mathcal{H} = -2\Gamma \vec{S}.\vec{s}$ ou S = 1/2 et Γ est une constante phénoménologique décrivant la force de l'interaction et négative dans le cas de couplage résonnant.

c) Résultats expérimentaux

Les premières mesures permettant de montrer l'existence d'un effet Kondo dans les terres rares ont été des mesures globales ne mettant pas en évidence le champ cristallin:résistivité(46-47-48), pouvoir thermo-électrique (49), chaleur spécifique (50), variation de latempérature critique supraconductrice (51-52), susceptibilité à haute température (53-54). Cependant en interprétant ces résultats sans tenir compte du champ cristallin, on obtient des valeurs de la température de Kondo très différentes d'une mesure à l'autre. Ainsi, tandis qu'Edelstein mesurait un T_K de 10°K par résistivité (46) ou de 27°K par susceptibilité (54), Vollan et Finnemore (48) trouvaient un T_K de 0.17K en mesurant le pouvoir thermoélectrique, et Sugawara et Eguchi, en étudiant la pente logarithmique de la résistivité ainsi que les propriétés supraconductrices (55) montraient que la température de Kondo était inférieure à 1°K. Pour prouver l'importance du champ cristallin, il est nécessaire de faire des mesures de susceptibilité à très basse température, ce qui est rendu difficile par le fort signal d'aimantation

dû à la matrice supraconductrice de Lanthane. Pour éviter cet écueil nous avons réalisé des mesures d'O.N. sur un échantillon de La Ce de structure cubique. Le champ hyperfin à saturation de 550 KOe obtenu en utilisant la valeur du moment nucléaire $\mu = 0.69\mu_n$ (85) montre que le système est dans un état Γ_7 de champ hyperfin théorique de 630 kOe. En effet, l'état Γ_8 correspondrait à un champ de 1390 KOe. Compte tenu du fait que les déphasages sont certainement faibles (voir La Ce sous pression § 4) la différence entre la mesure et la valeur théorique provient certainement d'une mauvaise estimation du moment nucléaire. A partir de nos résultats, on détermine alors $\mu = 0.60\ \mu_n$. L'écart avec la valeur classique $\mu = 0.69\ \mu_n$ n'est pas surprenant car cette dernière était obtenue en comparant l'échelle de température déduite de la mesure de l'entropie d'un cristal de CMN avec celle mesurée sur ce même cristal, par orientation nucléaire du Ce^{137m} (86). Ces mesures sont assez imprécises car la mesure d'orientation nucléaire ne peut se faire qu'en dessous de 50 mK, température ou les erreurs sur la mesure thermodynamique peuvent devenir importantes. Nos mesures sont cependant en bon accord avec de récentes mesures de l'entropie du CMN (87) qui donnent une valeur plus faible, ce qui décale l'échelle de température d'un facteur 1.17, le moment nucléaire du Cérium devant être divisé par cette même valeur.

La figure 18 montre le champ effectif expérimental (en prenant $\mu = 0.6\ \mu_n$ pour le moment nucléaire) en fonction du champ appliqué.

On remarque que, en bas champs, le système ne suit pas la courbe théorique calculée en résolvant l'Hamiltonien de l'ion libre dans un état Γ_7 mais celle calculée à partir de notre modèle (chap I, cas ou T_K est voisin de T_{hyp}) en prenant $T_K = 50$ mK.

Ce résultat confirme bien les résultats de Sagawara(55) et montre que l'interprétation des mesures faites à haute température ne peut se faire sans tenir compte des effets de champ cristallin .

Fig 17 : COMPARAISON ENTRE LES CALCULS DE RESISTIVITE DE DE GENNARO-BORCHI ET DE CORNUT-COQBLIN pour le La - Ce cubique AVEC UN SPLITTING DE CHAMP CRISTALLIN $\Delta \sim 50$ K.

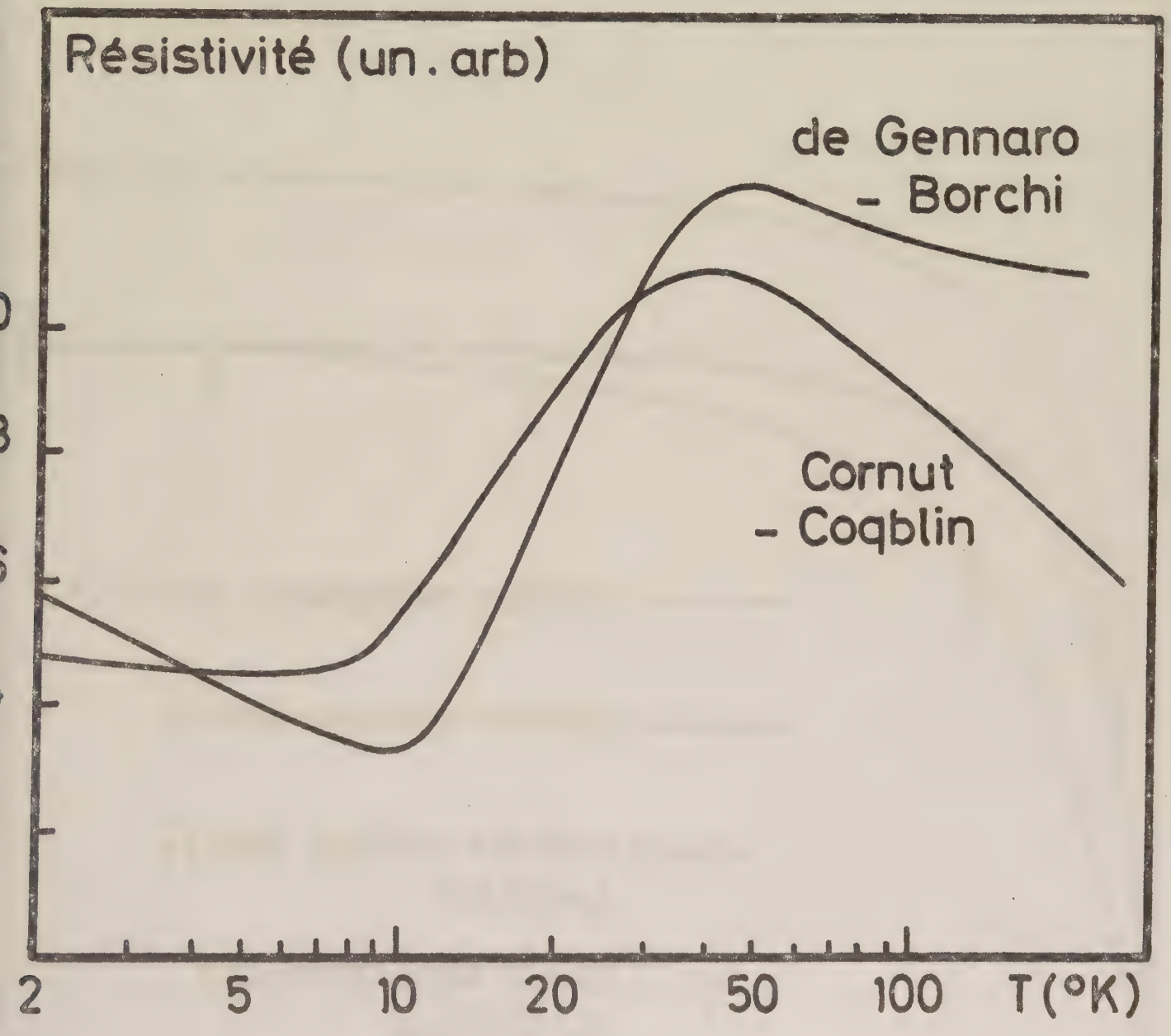
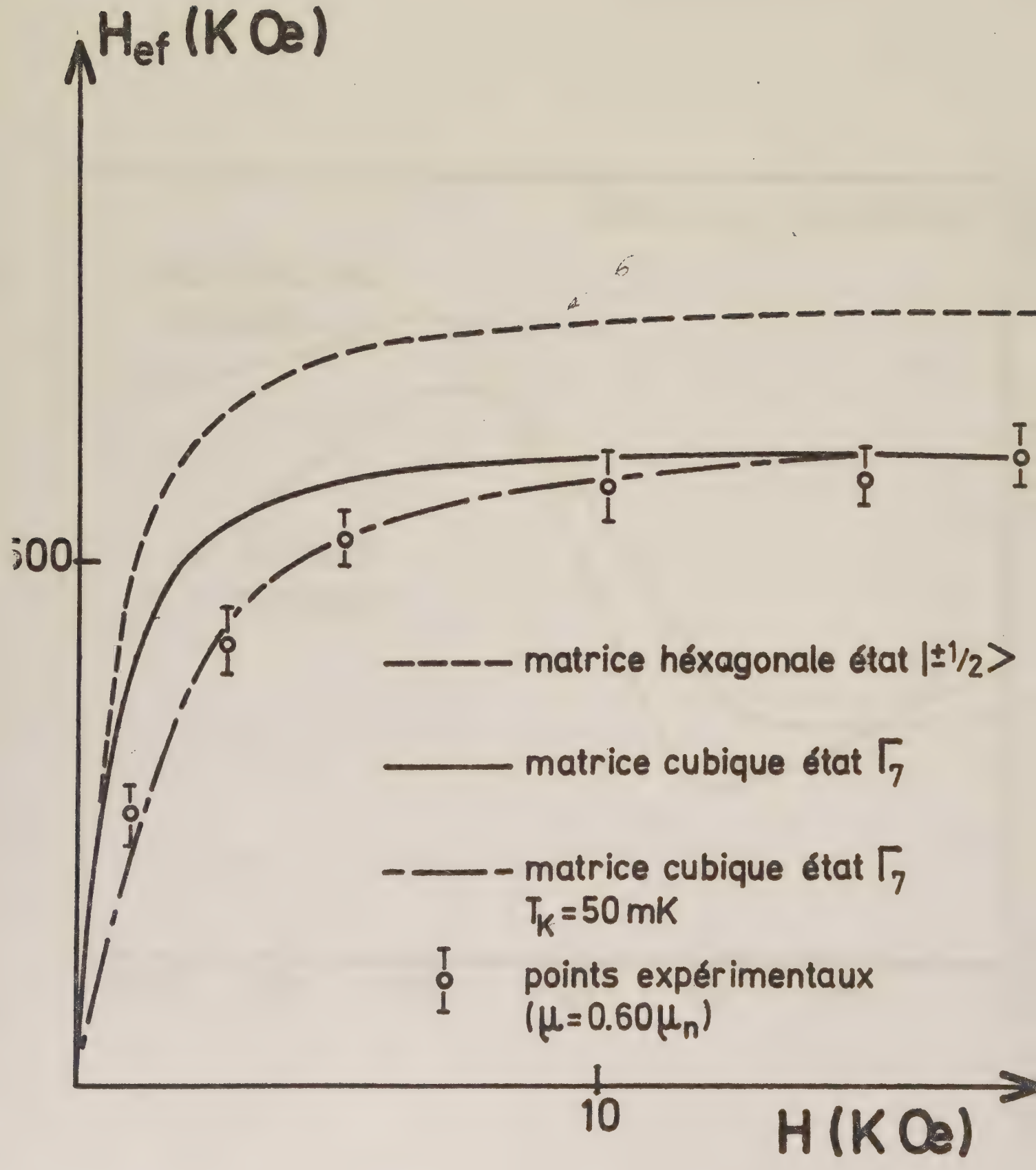


Fig 18 : CHAMP EFFECTIF du La Ce
COURBES THEORIQUES ET POINTS EXPERIMENTAUX POUR
UNE MATRICE CUBIQUE.



3) Propriétés supraconductrices : $Al_2La\ Ce$

Cet alliage est le seul jusqu'à présent, où l'on a pu observer l'apparition d'un état normal, à plus basse température que l'état supraconducteur. Cet effet avait été prévu par la théorie de MHZ dans le cas des alliages Kondo. Pour tester la validité de cette approche, nous avons mesuré la température de Kondo de l'alliage, en parfait accord avec les propriétés supraconductrices.

a/ Calculs théoriques

Les variations de la température critique supraconductrice des terres rares, en fonction de la concentration d'impuretés paramagnétiques ont été tout d'abord expliquées par la théorie d'Abrikosov-Gorkov (56) :

$$\frac{dTc}{dn} = -\frac{\pi^2}{4\ K} N(E_F)\Gamma^2\ S(S+1)$$

Cependant, si cette théorie explique bien les variations de la pente de ΔTc avec l'importance du couplage Γ^2, elle ne rend pas compte des variations de Tc à concentration finie.

Pour résoudre ce problème, Muller Hartmann Zittarz ont établi une théorie tenant compte de la forte dépendance en température de la diffusion des électrons dans le cas d'un couplage $\Gamma<o$ antiferromagnétique (réf 57).
Pour cela, ils font une étude à température finie en résolvant les équations de Nagaoka. Ils obtiennent alors, la pente de ΔTc pour $S = 1/2$:

$$\frac{dTc}{dn} = \frac{1,234}{K_b\ N(E_F)} \left[\frac{1+B(\text{Log}\ T_K/12\ T_{co})}{(\text{Log}\ T_K/12\ T_{co})^2 + 9.87} \right]$$

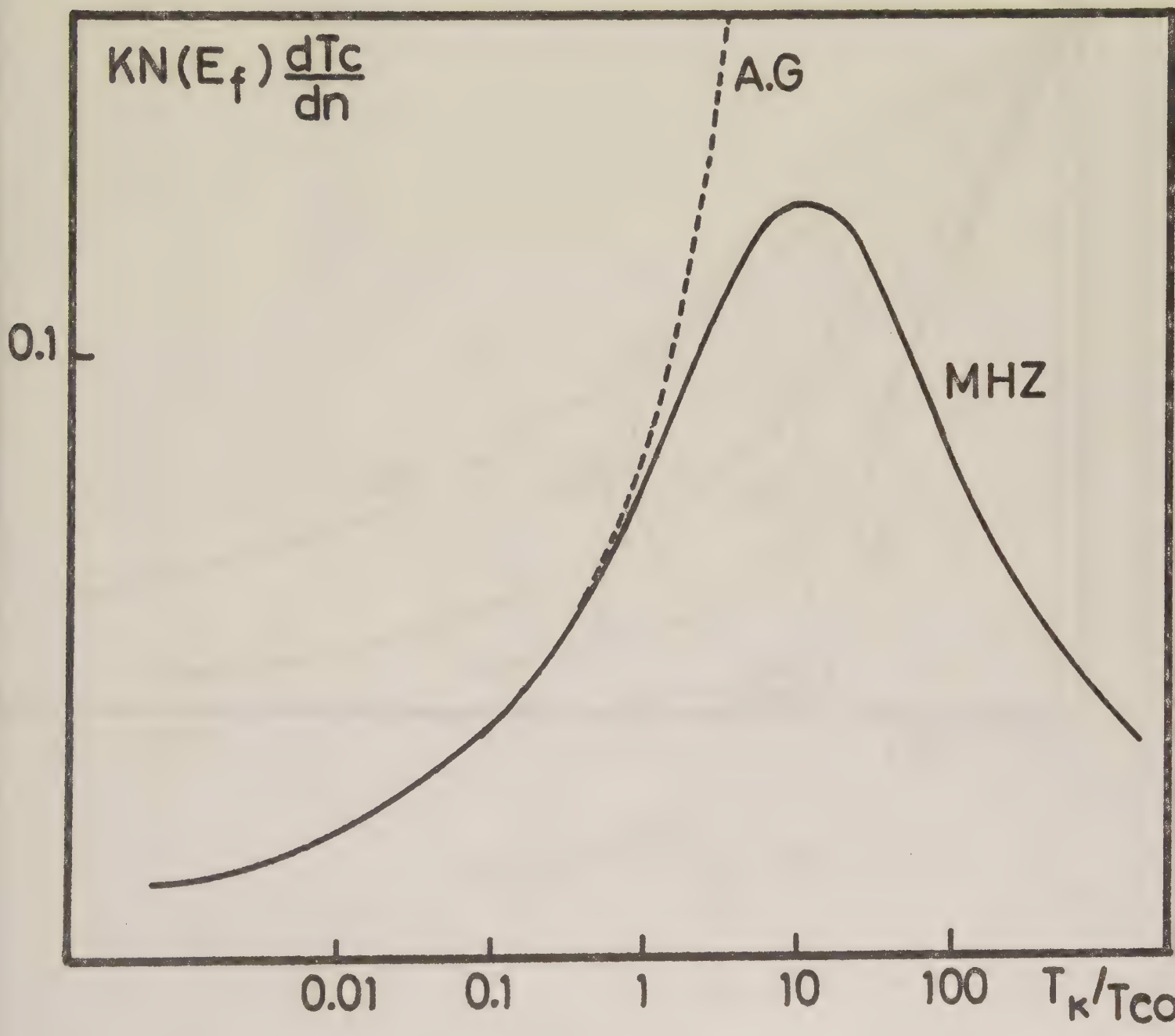
où B est une fonction de correction.

Dans cette formule, on voit que la dépendance en T_K correspond bien à une dépendance en Γ^2 si l'on prend $T_K = \exp - \frac{1}{\Gamma N(E_F)}$ pour $T_K < T_{co}$ (figure 19).
Les résultats à concentration finie (réf 58) obtenus par cette méthode sont par contre très différents de ceux obtenus par Abrikosov. En effet, pour $T_K < \sim \frac{T_{co}}{10}$, la théorie conduit à trois solutions en T_c pour certaines concentrations (figure 20);par ailleurs MHZ ont calculé à partir de leur théorie, la décroissance du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice en fonction de la concentration (59) et obtiennent une valeur plus grande que les théories d'AG et de BCS, fonction du rapport T_K/T_{co}. Cette théorie donc, permet, à partir d'un fittage expérimental des courbes, d'obtenir la température de Kondo d'une part à partir de la décroissance de température critique, et d'autre part à partir de la décroissance du saut de chaleur spécifique.

b/ Le $\underline{La\ Al_2}$ Ce : Seul cas où les effets d'interaction sont négligeables

En effet, dans la plupart des cas, il est impossible de tester la validité de cette théorie car la disparition de la supraconductivité apparait à des concentrations relativement fortes de cérium (fig 21) et dans ce cas il apparait des intéractions entre impuretés dont on ne sait pas tenir compte. L'étude du champ critique dans le $\underline{La}$ Ce et le $\underline{La_3\ In}$ Ce a d'ailleurs permis de montrer des effets d'ordre à courte distance pour des concentrations de cerium de l'ordre de quelques % (réf 60). Pour ces raisons, la matrice de $La\ Al_2$ présente un intérêt particulier. En effet, du fait de la très faible température critique en l'absence d'impureté(T_{co}=3.3°K) la pente $\Delta Tc/n$ étant par ailleurs suffisamment forte, la supraconductivité est totalement détruite à une concentration de 0.7% de cerium où l'on peut espérer que les effets d'interaction seront négligeables (chap I). Les mesures de susceptibilité faites par Maple (61) sur des alliages de 1 à 3% de cerium confirment ce résultat car les effets sont parfaitement linéaires en concentration. D'autre part, Flesch et al(21) ont montré qu'une interaction de type RKKY n'apparait que pour des concentrations supérieures à 2% à des températures de l'ordre de 1°K.

Fig 19 : VARIATION A L'ORIGINE DE LA TEMPERATURE SUPRACONDUCTRICE AVEC LA CONCENTRATION D'IMPURETES MAGNETIQUES. CALCULS DE MULLER-HARTMANN-ZITTARZ (MHZ) et de ABRIKOSOV-GORKOF (AG).

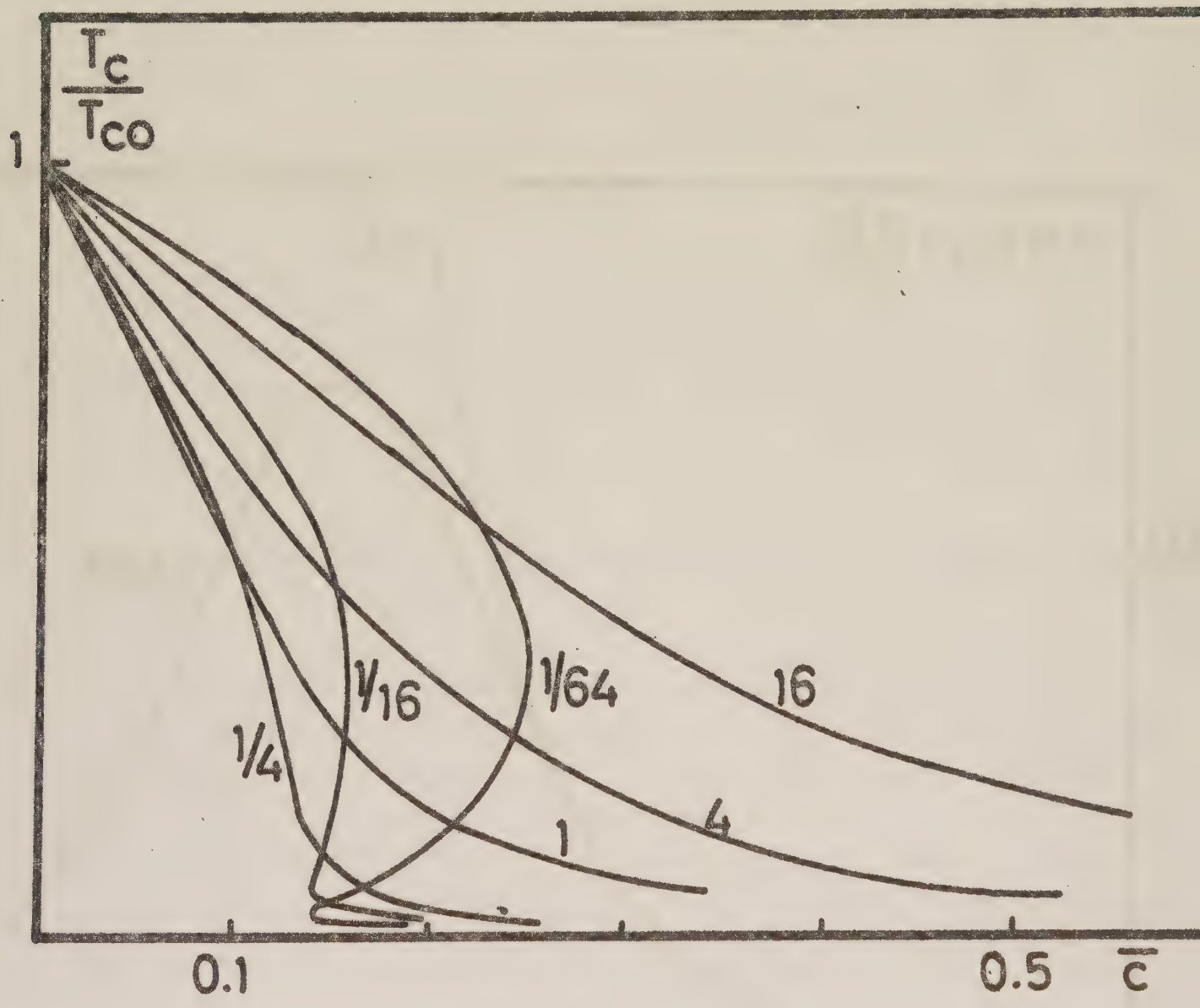


La courbe d'Abrikosov-Gorkov a été tracée en prenant :

$$T_K = T_F \exp - \frac{1}{\Gamma N(E_f)}$$

avec $T_F \sim 120\ T_{co} \sim 800°K$

Figure 20 : Température de transition supraconductrice en fonction de la concentration . Calcul de M.H.Z. en fonction de T_K/T_{co}



$$\bar{c} = c / (2\pi)^2 N_o T_{co}$$

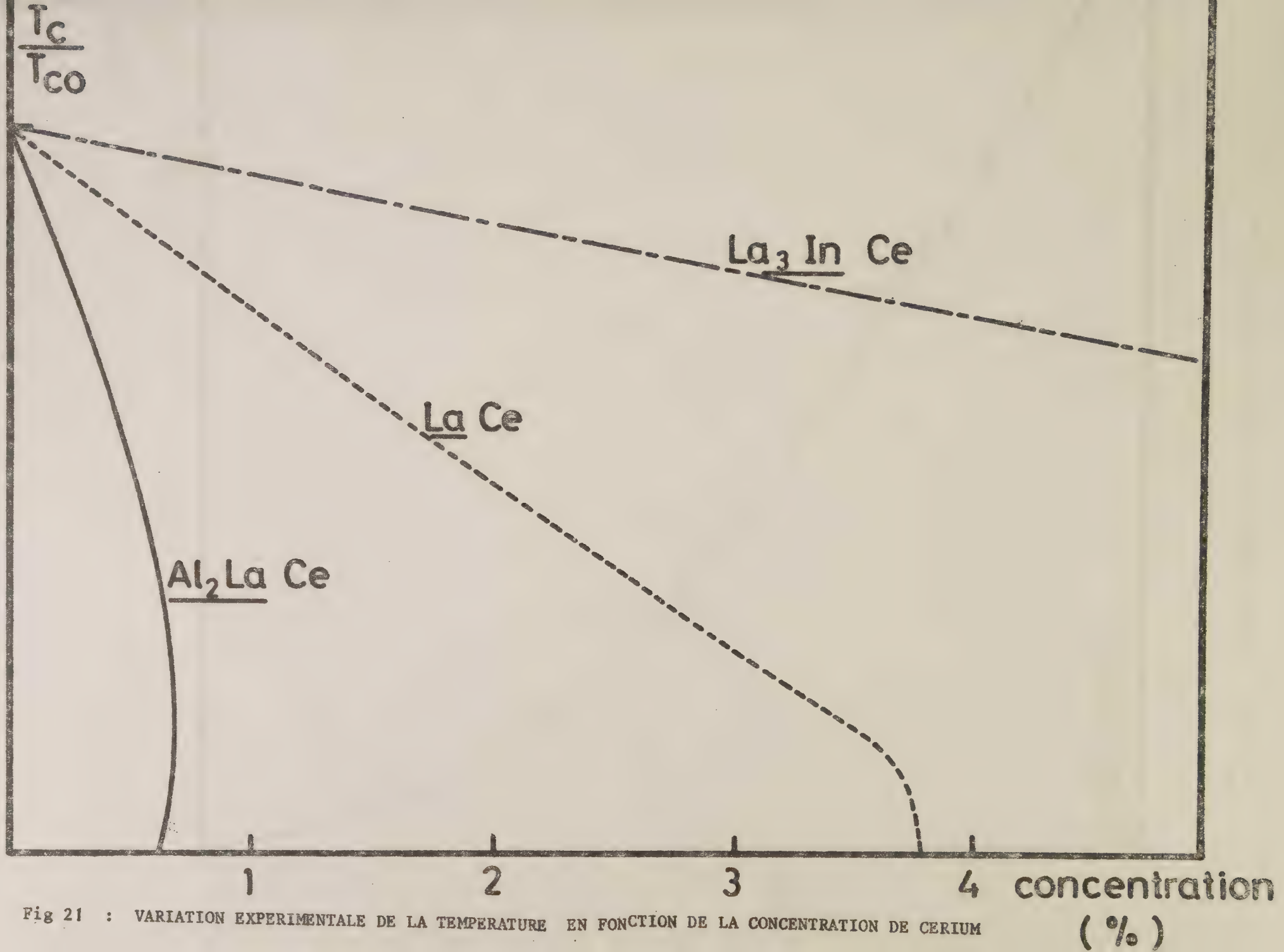
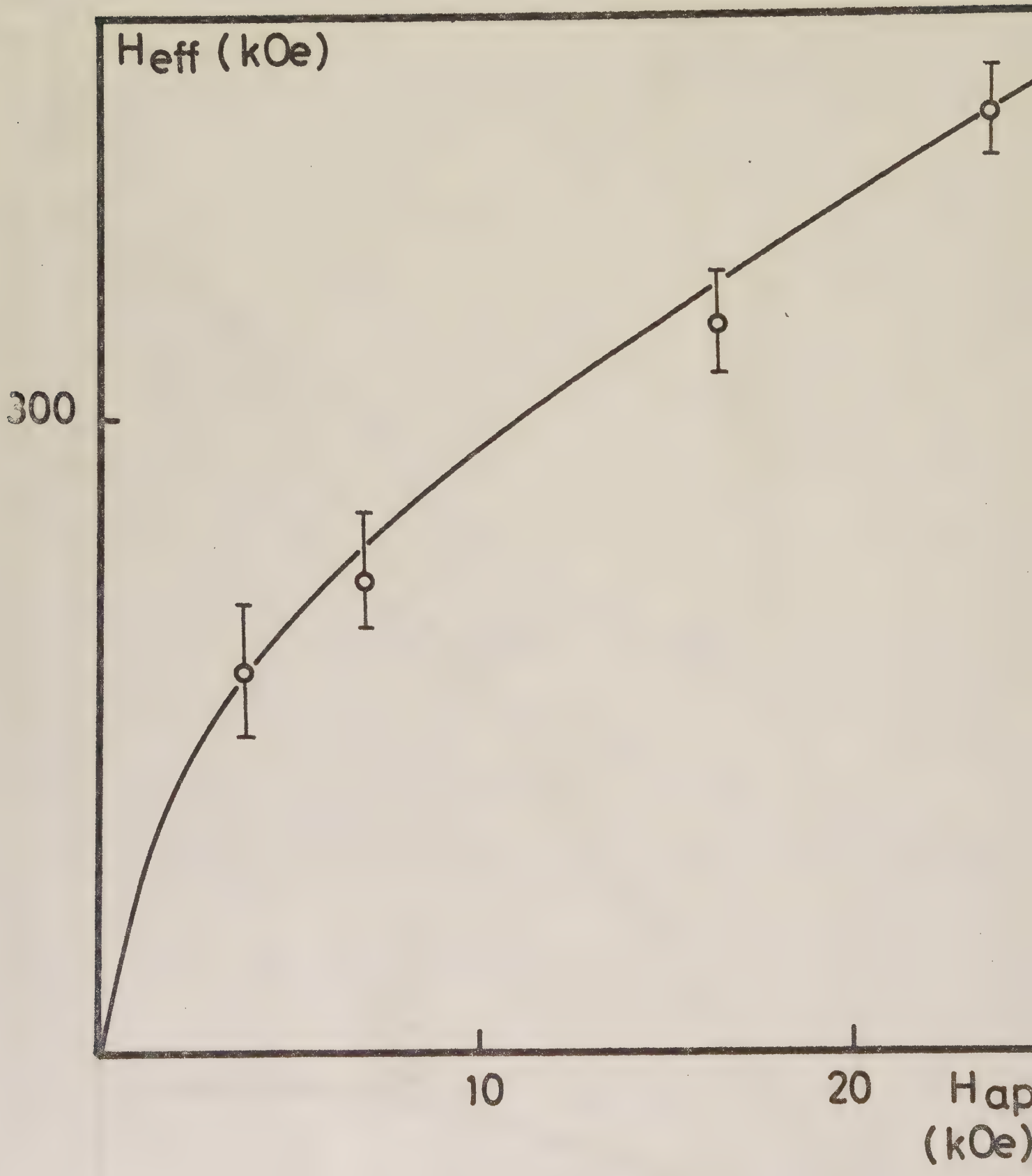


Fig 21 : VARIATION EXPERIMENTALE DE LA TEMPERATURE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CERIUM

Fig 22 : CHAMP EFFECTIF du La Al_2 Ce EN FONCTION DU CHAMP APPLIQUE.



c/ Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux confirment bien ces résultats. En effet, alors que pour La_3In Ce (réf 6o) et pour La Ce (réf 52), les mesures de Tc en fonction de la concentration ne correspondent pas très bien au calcul de MHZ, pour La Al_2 Ce (réf 62), les résultats sont très bons et l'on retrouve bien pour des concentrations entre 0.6% et 0.7% une région normale à une température plus faible que la région supraconductrice (figure 21), la température de Kondo correspondante étant de l'ordre de 120 mK. Par ailleurs, les mesures de décroissance du saut de chaleur spécifique (63) ont confirmé que la théorie d'A.G. ne s'applique pas. En effet, alors que cette dernière donne la valeur 1.44 pour le rapport $R = d(\Delta c/\Delta c_o)/d(Tc/T_{co})$, Luengo et al (63) ont trouvé $R = 2.2$ ce qui, dans une théorie de MHZ(59) correspond à $T_K/T_{co} \sim 0.18$ soit $T_K = 600$ mk. L'intérêt de la mesure d'O.N. est alors de confirmer la validité de cette théorie par une mesure directe de la température de Kondo du système, indépendamment des propriétés supraconductrices.

La figure 22 montre les résultats obtenus traduits en champ effectif.

Le fait que la saturation ne soit pas obtenue dans un champ de 30 KOe prouve que la température de Kondo est assez élevée. En supposant une saturation à un champ effectif de 630 kOe (ce qui correspond au champ effectif théorique d'un doublet Γ_7), on peut calculer, à partir de la pente à l'origine, une température de Kondo de 300 $\pm$ 100 mk. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les mesures de supraconductivité car la définition même de la température de Kondo n'est pas la même. En effet, en O.N. c'est la température de Curie-Weiss de la susceptibilité que l'on mesure.

De récentes mesures d'aimantation faites par Flesch et al (21) confirment d'ailleurs ce résultat en attribuant à cet alliage une température de Curie-Weiss de 400 mK. L'extrapolation de leur courbe à 0°K correspond très bien à la courbe de champ effectif

donnée par O.N. On peut remarquer que c'est ici le premier cas simple où l'hypothèse de couplage fort(chap I) a pu être parfaitement vérifiée.

Jusqu'à présent les deux autres vérifications ont été faites sur le Pt Co (84) et l'Au Co (15). La première peut être sujette à caution car le cobalt possédant un moment géant, sa situation est complexe, tandis que la deuxième correspond au cas d'une impureté pratiquement non magnétique.

4) Passage du Magnétisme au non-magnétisme : Le La Ce sous pression

L'intérêt des terres rares pour une telle étude est que, du fait que le niveau lié virtuel est très étroit et très proche du niveau de Fermi dans le La Ce, les effets observés sont très importants à des pressions accessibles à l'expérimentateur ($\rho \sim$ 10-50 kbars). Nous allons montrer ici l'intérêt d'une mesure magnétique sur le site de l'impureté (O.N.) par rapport aux expériences classiques de propriétés de transport (résistivité, supraconductivité) Nous pourrons ainsi comparer les différentes théories invoquées pour expliquer ces effets.

a/ Résultats expérimentaux

Les premières expériences effectuées sur le La Ce sous pression sont des mesures de la variation de la température critique supraconductrice en concentration.

Ainsi, en 1966, Smith (64) a montré que, tandis que le $\Delta Tc/n$ du La Gd reste constant entre 0 et 10 Kbars, celui du La Ce augmente énormément. Les mêmes résultats ont été observés en remplaçant la matrice de La par Al_2La(65) ou par La_3In (66).

impureté	Gd	Ce		
pression		0	5	10
matrice La	- 400	- 170	- 240	- 530
AL_2La	- 430	- 230	- 300	- 370
La_3 In	- 80	- 55		- 70

Les résultats ΔTc/n sont donnés en °K.

Ces résultats s'expliquent simplement par le fait que dans les alliages de Cérium, le couplage résonnant avec les électrons de conduction est prépondérant, ce qui conduit à une grande sensibilité à tout déplacement du niveau de Fermi.

Les mesures plus récentes ont consisté à montrer, d'abord dans La_3In Ce, à plus forte concentration(66) puis dans La Ce à plus forte pression (67) que la variation ΔTc/n passe par un maximum puis décroit de nouveau jusqu'aux plus fortes pressions.Par ailleurs les mesures de résistivité donnent des résultats comparables.

Ainsi, en mesurant la pente logarithmique de l'anomalie Kondo de la résistivité, dans La Ce Kim et Maple (68) ainsi que Gey et Umlauf (réf 69) ont montré que celle-ci, après une forte croissance, passe par un maximum pour P ∿ 15 Kbars, puis diminue régulièrement. Ces effets ont été interprétés d'une part par Coqblin et al (70) en terme de transition magnétique-non magnétique, et d'autre part par Gey et Umlauf (69) en utilisant lathéorie de Muller-Hartmann, Zittarz.

b/ Interprétation en terme de transition magnétique-non magnétique.

En appliquant la théorie d'Abrikosov Gorkov, on obtient une correspondance directe entre la décroissance de la température

critique dTc/n et la constante d'échange entre l'impureté et les électrons de conduction.

En effet : $\frac{dtc}{n} = -\frac{\Gamma^2}{8} n(E_F)S(S+1)\Gamma^2$

A partir de là, le maximum de dTc/n s'explique en disant que, lorsque l'on augmente la pression, le niveau lié commence par se rapprocher du niveau de Fermi ce qui conduit à une augmentation de Γ , puis, cette distance devenant trop faible, le système devient non magnétique, ce qui explique la diminution de Γ. En fait, lorsque l'énergie E du niveau lié par rapport au niveau de Fermi devient faible devant la largeur Δ du niveau lié, les déphasages δ_v variant très vite avec E et il faut tenir compte de l'Hamiltonien d'échange direct, ce qui conduit à une renormalisation de la constante

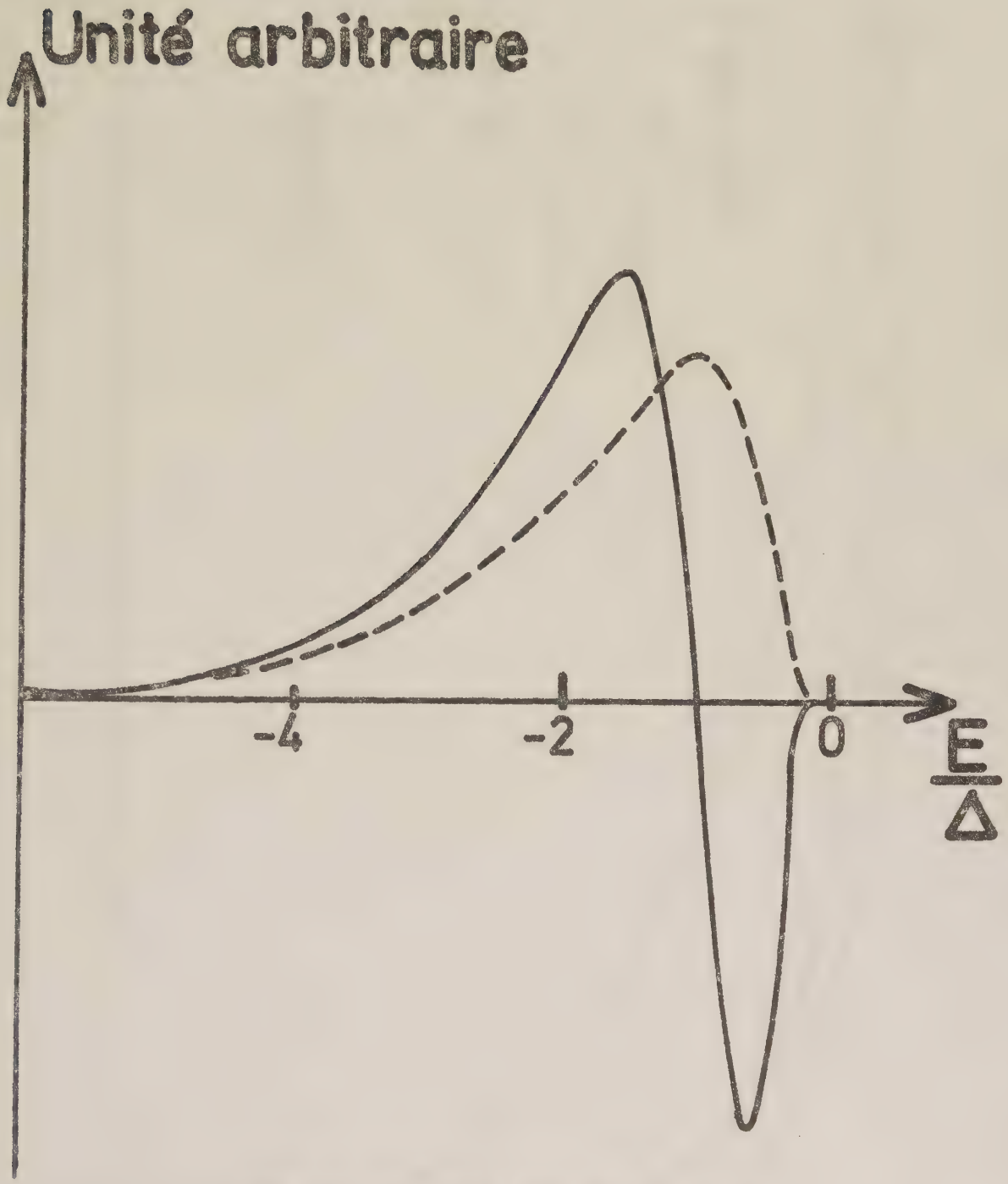
$$\Gamma' = \Gamma \cos^2 \delta_v = -\frac{2 V_{kf}^2 |E|}{E^2 + \Delta^2} \quad \text{(réf 71)}$$

Cette formule conduit alors à un maximum de Γ pour $E = \Delta$ et explique bien les variations de $\Delta Tc/n$.(figure 23). Dans le domaine non-magnétique, on peut alors utiliser la théorie de Ratto-Blandin(72) qui nous donne une lente décroissance de $\Delta Tc/n$ lorsque le niveau lié s'éloigne du niveau de Fermi.

Par ailleurs en calculant la pente logarithmique de la résistivité, on est conduit de la même façon à une courbe présentant un maximum pour $|E| / \Delta \sim 1.5$ (fig.23). En fait, l'inconvénient de ce modèle est de ne pas tenir compte de l'effet Kondo. Le seul effet du couplage résonnant est de diminuer le moment magnétique porté par l'impureté par l'intermédiaire des déphasages. L'impureté est considérée comme totalement magnétique ($E/\Delta < 0$) ou non magnétique ($E/\Delta > 0$) alors que l'on sait bien que, si la constante Γ est suffisamment forte, l'impureté apparaitra magnétique au dessus de la température de Kondo et non magnétique au dessous.

Figure 23 : Résultats de la théorie de Coqblin et al (Ref. 70)

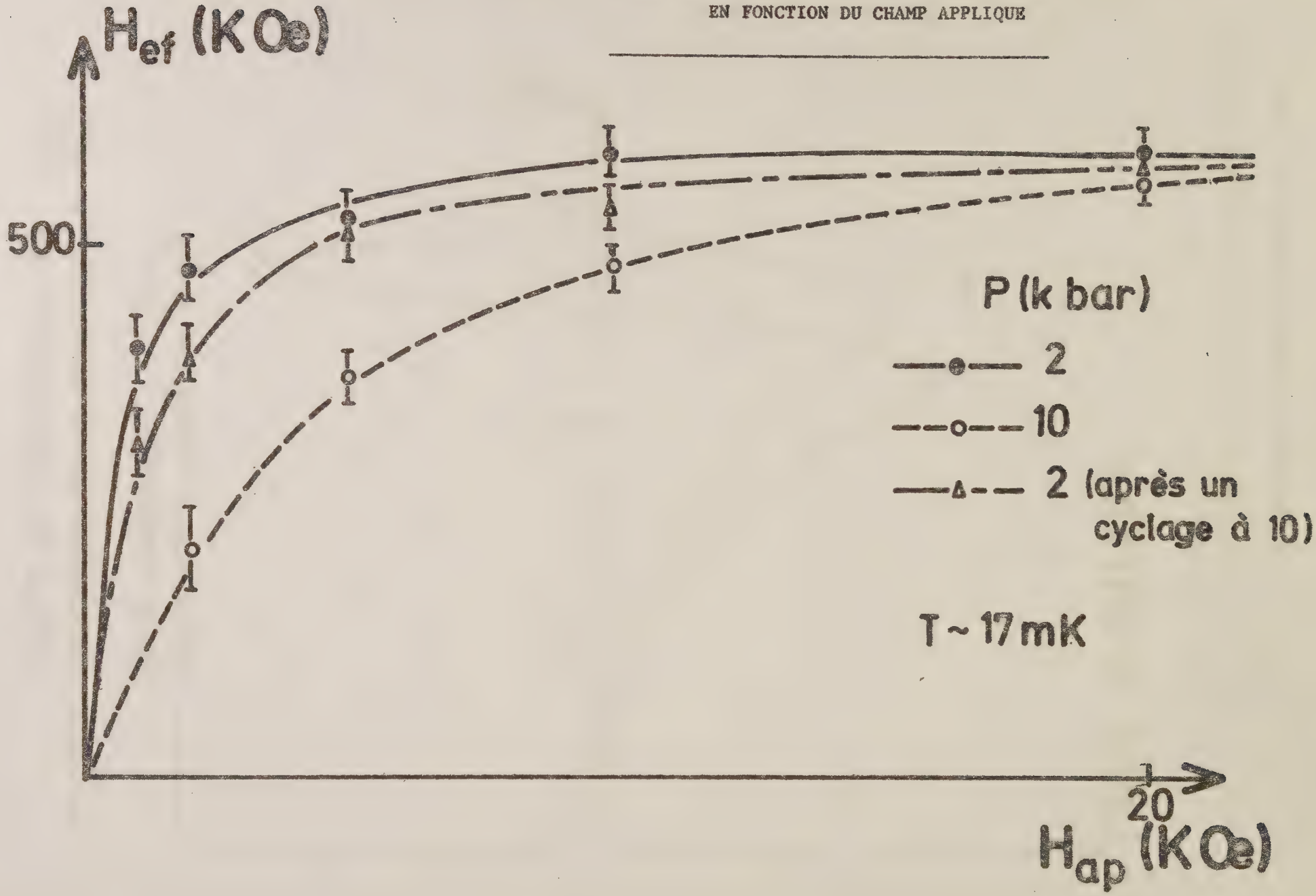
Résistivité et température critique en fonction du rapport E/Δ dans le cas magnétique.



——— pente logarythmique de la resistivité $\frac{dR_m}{dT}$

– – – – diminution de la température critique de supraconductivité $\frac{dT_c}{n}$

Fig 24 : CHAMP OFFICIEL Du La Ce SOUS PRESSION
EN FONCTION DU CHAMP APPLIQUE



c/Interprétation en terme de température de Kondo

Gey et Umlauf (69) ont montré qu'une simple variation monotone de la température de Kondo du système conduisait aux mêmes effets (maximum de $\frac{\Delta Tc}{n}$ et de $\frac{dR}{d \text{ Log } T}$).

En effet la théorie de MHZ nous donne les variations de $\frac{\Delta Tc}{n}$ en fonction de T_K/T_{co} ou T_{co} est la température critique en l'absence d'impuretés; la fonction correspondante passant par un maximum pour $T_K = 12\ T_{co}$ (fig 19). Par ailleurs, en utilisant pour la résistivité, la formule d'Haymann(réf 73) et en calculant la pente logarythmique à une température fixe T_o, on observe un maximum pour $T_K \sim T_o$.

Cette manière de procéder est justifiée par le fait que la mesure de résistance s'effectue sur un intervalle de température très petit, limité d'un côté par la supraconductivité, et de l'autre par la résistance de phonon. Cette méthode se trouve confirmée par le fait que, la même formule d'Hamann permet de calculer, à température constante, les variations absolues de la résistance avec la pression et l'on retrouve un maximum pour $T_K \sim T_o$ qui correspond bien aux mesures de résistivité.

On voit donc qu'il est inutile d'invoquer une transition pour expliquer ces phénomènes la température de Kondo augmentant continument avec Γ lorsque l'énergie E du niveau lié virtuel se rapproche du niveau de fermi.

d/ Discussion

Il est très difficile, au vu des résultats expérimentaux de température critique et de résistivité, de choisir entre les deux théories. En effet, elles permettent toutes deux de rendre bien compte des résultats expérimentaux. Le seul problème reste lié à la position relative des deux maximums. En effet, dans la seconde théorie, on obtient, par les mesures de résistivité, $T_K \sim 4°K$ au maximum, c'est à dire pour P = 15 Kbars.

Or le maximum de Δ Tc a lieu pour P $\sim$ 14 Kb soit $T_K \sim 4°k$ et Tco $\sim 8°K$ donc $T_K/Tco \sim 0.5$. Cela ne correspond pas du tout à la

théorie de MHZ qui donne $T_K/Tco \sim 12$ au maximum. En fait, cela prouve que les théories mises en jeu ne rendent pas quantitativement compte des phénomènes, mais ne contredit nullement le principe de l'interprétation. Il nous a donc semblé intéressant, pour tester ces modèles, de mesurer directement l'état magnétique de l'impureté pour observer la valeur des déphasages et l'évolution de la température de Kondo en fonction de la pression. A cause des difficultés expérimentales liées au problème des très basses températures, et à la courte durée de vie de l'isotope, il n'a été fait qu'un point à une pression voisine de 10 Kbars. On a donc les deux résultats suivants:

- La température de Kondo du système passe de 100 mK à 600 mK.
- Aucun effet de déphasage n'est visible sur le champ hyperfin à saturation.

Le premier résultat présente un très bon accord avec les valeurs de T_K obtenues par Gey et Umlauf (69) par mesure de résistivité ($\frac{T_K(10)}{T_K(0)} \sim 7$) ainsi que avec les résultats obtenus par Kim et al (68) en appliquant la théorie de MHZ ($\frac{T_K(11)}{T_K(0)} \sim 8$).

Le second par contre, est en profond désaccord avec l'analyse de Coqblin et al (70). En effet, les valeurs qu'il donne pour l'énergie du niveau lié sont:

$E = -0.0427$ eV $= -2.14\ \Delta$ à $P = 0$

$E = -0.0294$ eV $= -1.47\ \Delta$ à $P = 10$ Kbars.

ces valeurs conduisent à des déphasages :

$$\delta = \text{cotg}^{-1} \frac{E}{\Delta}$$

soit : $\delta(0 \text{ Kbar}) = 155°$

$\delta(10 \text{ " }) = 146°$

ce qui conduit à des variations du moment magnétique de l'ordre de 15%, incompatible avec les mesures du champ hyperfin à saturation. En fait, si l'on estime la précision expérimentale à 5%, tenant compte du rapport $T_K(10)/T_K(0) = 6$ qui nous donne : $E(10) - E(0) = 1.3\ \Delta\ (T_K \cdot \exp - \frac{\pi E}{2\Delta})$ on obtient des valeurs

minimales de :

$E(0) \sim -4{,}7\ \Delta$ $\quad \delta(0) = 168°$

$E(10) \sim -3.5\ \Delta$ $\quad \delta(10) = 164°$

Ces résultats conduisent à penser que la transition magnétique - non magnétique n'a pas lieu avant des pressions de l'ordre de 40 à 50 Kb et que les effets observés vers 15 Kbars correspondent seulement, du fait de l'augmentation du couplage et de l'élévation correspondante de la température de Kondo, au blocage du moment magnétique localisé dans un état singulet à basse température.

5) Un alliage ternaire La Th Ce

a) Les premières mesures ont conduit à penser que le système La Th Ce était équivalent au système La Ce sous pression. Remplacer dans la matrice, progressivement les atomes de lanthane par du Thorium conduit en effet aux mêmes résultats sur la température critique supraconductrice (74-75) et sur la résistivité (76) (figure 25). Ces effets sont interprétés comme dans le La Ce, soit en terme de transition magnétique-non magnétique (77) soit en terme de variation de T_K (75-78-79), l'effet du Thorium étant uniquement décrit par un déplacement du niveau de Fermi de la matrice.

L'intérêt de cet alliage est que, du fait que les mesures s'effectuent à pression nulle, il a été possible de faire simultanément des mesures de susceptibilité (78-80) et des mesures du saut de chaleur spécifique à la transition supraconductrice (79). Ces mesures complémentaires ont permis de montrer que, jusqu'à des concentrations de l'ordre de 70 % de Thorium, les résultats sont bien expliqués par la théorie de MHZ et une variation de T_K, alors que pour les alliages très riches en Thorium, les résultats correspondent à une théorie d'impuretés non magnétiques (78-79). Nous avons donc fait des mesures d'O.N. pour mesurer directement les variations de T_K avec la concentration de Thorium.

La figure 26 montre les résultats traduits en champ effectif pour des concentrations de 0, 10% et 50% de Thorium. On observe bien une légère diminution de la pente à l'origine qui traduit une

augmentation de T_K quand on passe de 0 à 10% de Th mais on remarque surtout une diminution du champ effectif à saturation qui s'annule même complètement pour 50% de Thorium.
Cet effet peut s'expliquer de deux façons :

- une diminution du moment magnétique porté par chaque impureté. Cela supposerait des déphasages très importants alors que la température de Kondo reste relativement faible ce qui est contradictoire avec les résultats du La Ce sous pression (82).
- les impuretés ne portent pas toutes un moment magnétique : il n'y en a qu'une fraction α qui reste magnétique, les autres $(1-\alpha)$ étant non magnétiques (ou ayant un T_K supérieur à 1°K) (voir chapitre I).

Cette deuxième hypothèse est en parfait accord avec les résultats de Pena (80). En effet, à partir de la constante de Curie et de l'aimantation à saturation, il détermine la concentration d'impuretés magnétiques et trouve une valeur voisine de la concentration réelle pour les alliages très riches en Lanthane qui diminue très rapidement lorsque l'on ajoute du Thorium. La figure 27 montre l'évolution de la fraction d'impuretés magnétiques en fonction de la concentration.

Pour expliquer ces résultats, on est donc obligé d'utiliser un modèle ou l'état de l'impureté de Cerium dépend du nombre d'atomes de Lanthane ou de Thorium proche voisins, les mesures de susceptibilité et d'O.N. n'étant sensibles qu'aux impuretés dont la température de Kondo est petite devant 1°K.
Il est donc clair qu'il n'est pas possible d'étudier la transition d'un état magnétique à un état non magnétique sur ce système.

En fonction de cette analyse, il apparait étonnant que les mesures de résistivité, de température critique et de chaleurs spécifiques donnent des résultats cohérents. Cela peut cependant s'expliquer par le fait que toutes ces méthodes étudient l'état magnétique de l'impureté par l'intermédiaire du couplage avec les électrons de conduction. Dans tous les cas, les moyennes sur les différents sites seront donc faites de la même manière, les mesures étant surtout sensibles aux impuretés de fort T_K (fort couplage résonnant).

Fig 25 : VARIATION A L'ORIGINE DE LA TEMPERATURE SUPRACONDUCTRICE AVEC LA CONCENTRATION.

RESULTATS OBTENUS SUR L'ALLIAGE La Th Ce EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE THORIUM.

o réf 79

Δ réf 75

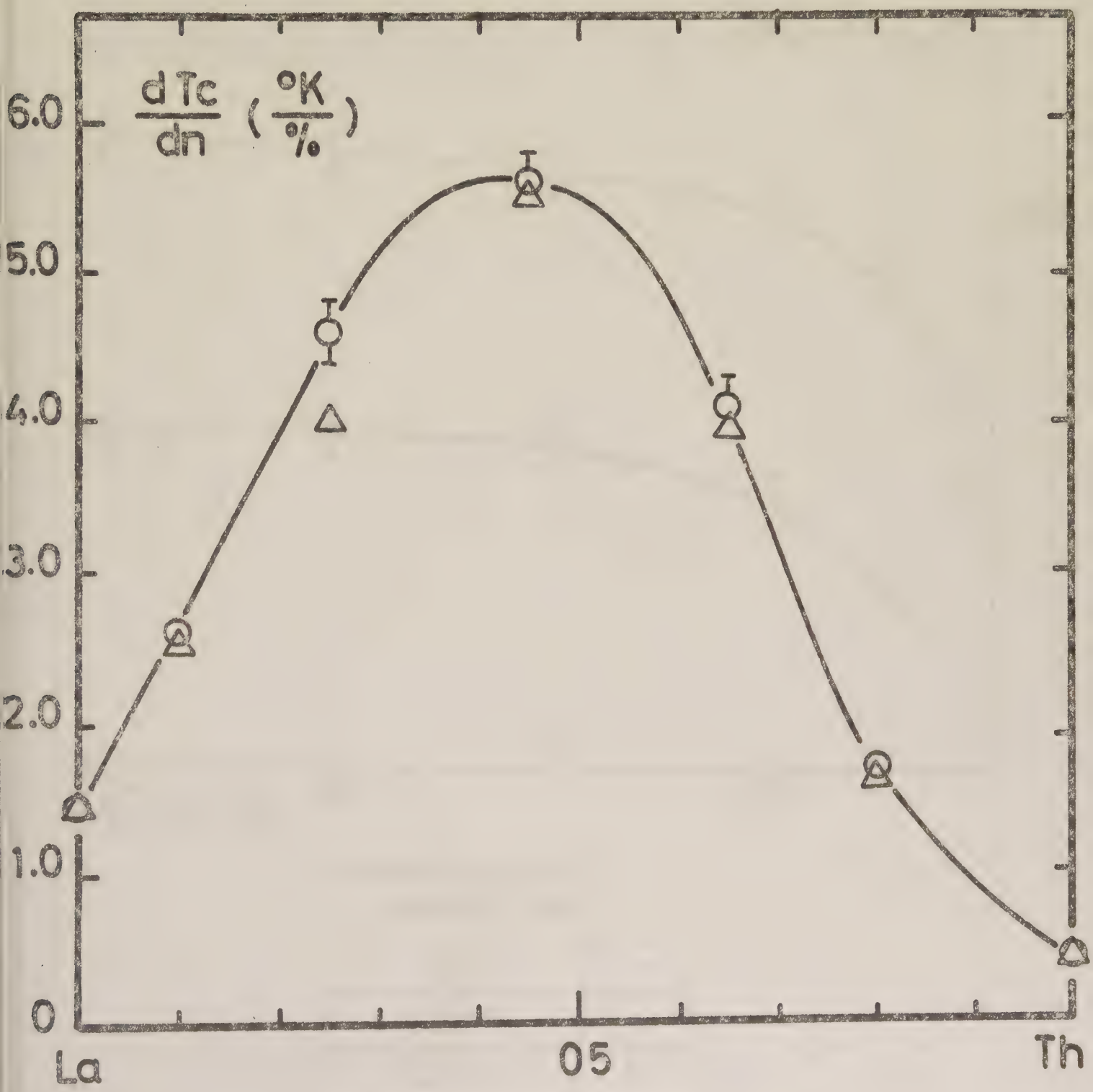
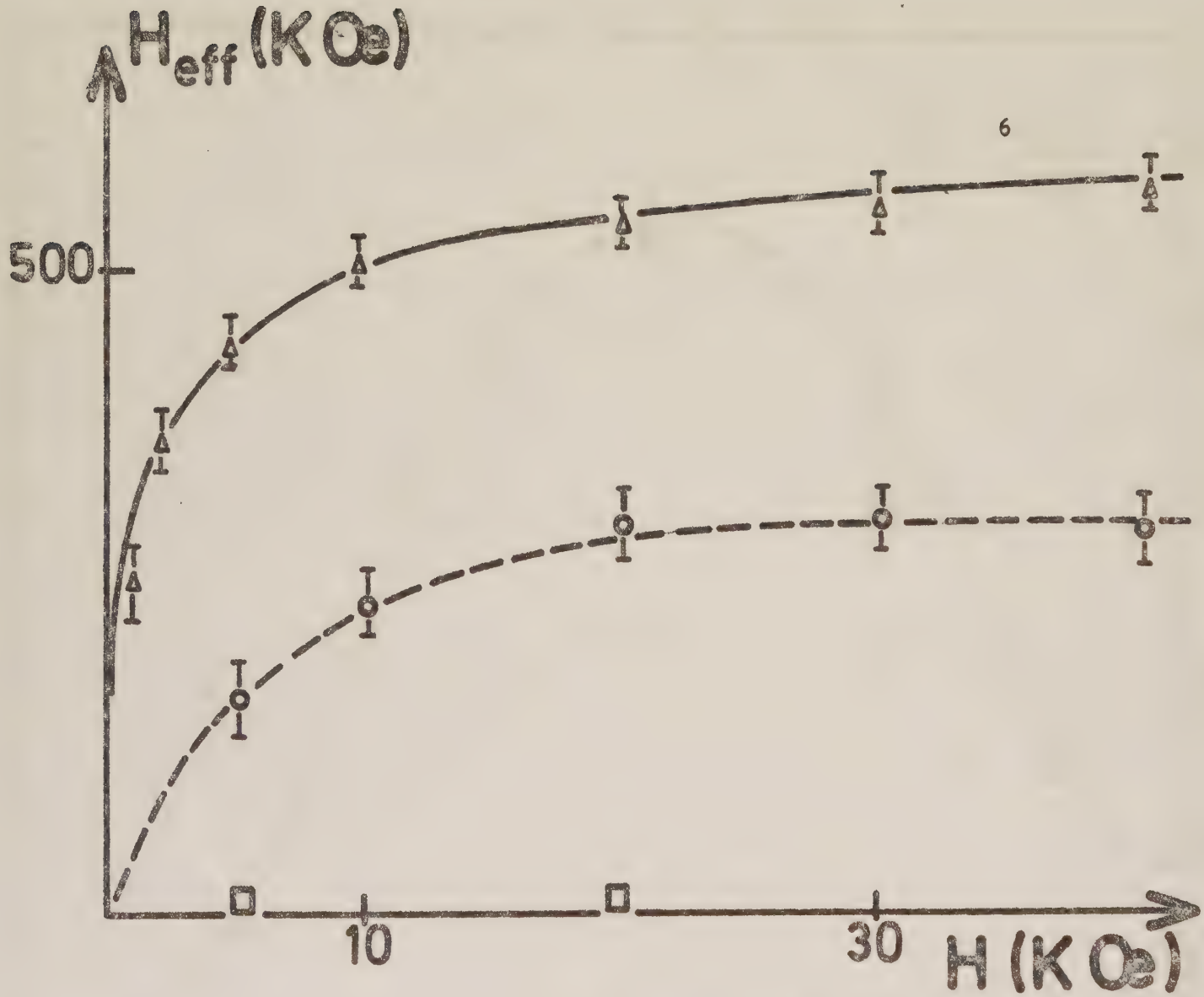
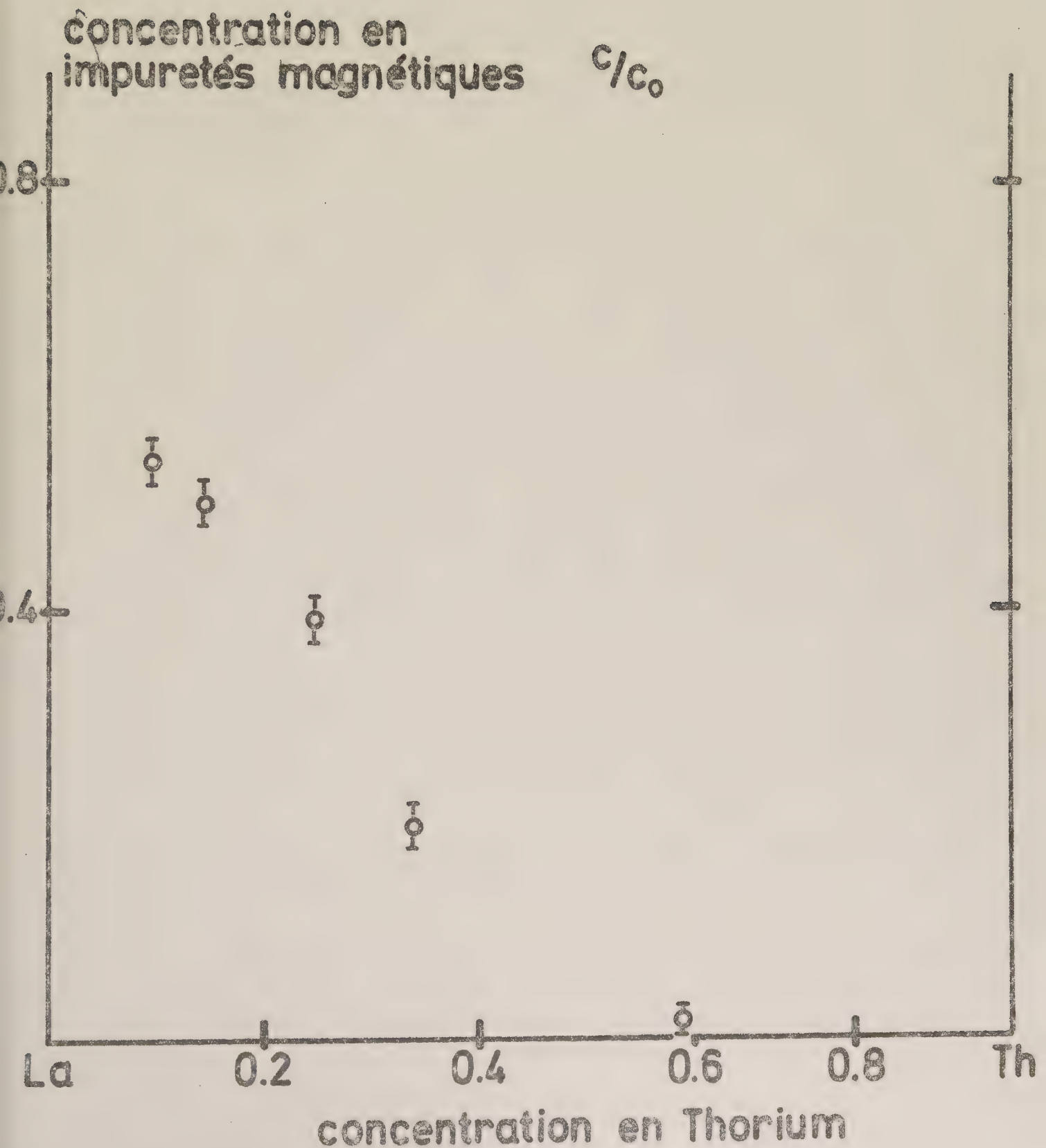


Fig 26 : CHAMP EFFECTIF EN FONCTION DU CHAMP APPLIQUE DANS L'ALLIAGE $La_{(1-x)}\ Th_x\ Ce$.



	concentration en Thorium
△	x = 0
○	x = 0.1
□	x = 0.5

Figure 27 : Résultat de Pena (Ref. 80) sur l'alliage $La_{(1-x)}Th_x$ Ce



CONCLUSION

Cette étude nous a d'abord permis de montrer les difficultés liées à l'implantation . En effet, cette technique est souvent utilisée par les physiciens nucléaires pour mesurer par orientation nucléaire le moment nucléaire et les paramètres des transitions γ d'un isotope. Nous avons montré que ce genre de mesure n'avait pas de sens si des comparaisons avec une autre technique de préparation de l'alliage n'était pas possible, l'influence des défauts étant prépondérante.

En procédant à des recuits ultérieurs, nous avons pu mesurer les moments nucléaires de l'Y_b^{175} ($\mu = 0.58\ \mu_n$) et du C_e^{137} ($\mu = 0.60\ \mu_n$). Les mesures sur les alliages de Cerium et d'Ytterbium nous ont permis de montrer que ceux-ci sont bien décrits par un modèle ionique. En effet, dans un modèle de niveaux liés virtuels de largeur Δ , on a tendance à penser que les effets de champ cristallin ne sont visibles que lorsque le splitting correspondant C est faible devant Δ. Dans les terres rares, Δ est estimé à 100°K, donc tout à fait comparable à C. Les résultats d'O.N. prouvent que l'on mesure toujours un champ hyperfin correspondant à l'état fondamental de champ cristallin. Ce phénomène est expliqué par Hirst (39) dans un modèle ionique, en montrant que la configuration la plus stable (niveau lié virtuel le plus bas) avait une largeur fortement diminuée par le fait que les transitions vers une autre configuration ne sont pas énergétiquement possibles.

La condition de mise en évidence du champ cristallin devient alors $E >> \Delta$ où E représente l'énergie du niveau lié par rapport au niveau de Fermi dans un modèle de Friedel-Anderson, qui correspond à l'énergie d'excitation de la première configuration dans un modèle de Hirst.

L'inconvénient de ce modèle est qu'il n'est pas possible de faire un calcul pour comparer les résultats expérimentaux à la théorie.

Cornut et Coqblin, par contre, ont calculé l'effet Kondo en présence d'un champ cristallin en partant de l'Hamiltonien d'Anderson mais en utilisant la transformation de Schrieffer - Wolf, ce qui ramène le système à un modèle ionique.

L'étude du La Ce sous pression nous a permis de montrer que les effets observés n'étaient pas dûs à une transition et à l'effet des déphasages, mais à une variation de la température de Kondo.

Une étude à plus haute pression permettrait, si la température de Kondo n'augmente pas trop vite (expérimentalement cela nécessiterait alors des champs magnétiques très importants) d'observer ou non des déphasages. En effet, la théorie de M.H.Z. ne rend pas compte des mesures de supraconductivité dans les alliages non magnétiques (Th Ce), même en prenant un T_K très élevé.

Il doit donc vraisemblablement apparaitre une transition vers un nouvel état à des pressions plus fortes.

APPENDICE I

CHAMP MAGNETIQUE DANS LES SUPRACONDUCTEURS

Dans un supraconducteur de type II, le paramètre d'ordre ζ étant plus faible que la longueur de pénétration du champ magnétique λ, lorsque le champ magnétique appliqué sera compris entre les champs critiques H_{C1} et H_{C2}, l'énergie créée par l'apparition d'une interface normal-supraconducteur étant négative, on sera dans un état mixte, comprenant zones normales et des zones supraconductrices ayant la surface de séparation maximum.

La dimension des zones normales est cependant limitée par le fait que chacune piège une certaine quantité de flux qui ne peut être plus petite que le quantuum de flux Φ_o. Ces zones normales s'appellent des vortex. Un vortex isolé (existant pour $H = H_{C1}$) correspond à une zone normale de dimension ζ, le champ magnétique au centre étant égal à H_{C1} et s'étendant sur une distance de l'ordre de λ. Le quantuum de flux piégé peut donc s'écrire :

$$\Phi_o = \lambda^2 H_{C1}$$

Lorsque le champ magnétique devient plus grand que H_{C1}, les vortex se rapprochent à une distance $d < \lambda$.

Le flux dans chaque vortex (toujours égal à Φ_o) est alors limité par la distance d et s'écrit, si H est le champ magnétique appliqué :

$$\Phi_o = H\, d^2$$

On en déduit $d^2 = \lambda^2 H_{C1}/H$

Les variations du champ magnétique ne se produisant que sur des distances de l'ordre de λ, les variations du champ entre le centre et la périphérie d'un vortex seront de l'ordre de $\Delta H/H = d^2/\lambda^2$, soit :

$$\Delta H \sim H_{C1}$$

En tout point de l'échantillon, l'écart entre le champ magnétique appliqué et le champ vu par l'impureté ne dépassera pas H_{C1}.

Dans le cas du LaCe, on a $H_{C1} \sim$ 300 Gauss et $H_{C2} \sim$ 8KG. Les mesures d'O.N. faites dans des champs supérieurs à 1 KG donnent donc des résultats corrects. L'alliage $LaAl_2Ce$ a un champ critique H_{C2} beaucoup plus grand (> 40 KOe). La valeur de H_{C1} sera donc beaucoup plus faible et on pourra faire des mesures en champ très faible.

APPENDICE 2

PROPRIETE DES DOUBLETS DE CHAMP CRISTALLIN

I/ - SYMETRIE CUBIQUE

En symétrie cubique, l'état $J = 5/2$ se décompose en un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8.

L'état fondamental du Cérium dans les alliages observés est toujours le doublet Γ_7. Les deux fonctions d'ondes de ce doublet s'écrivent :

$$| + > = \alpha \, | + 3/2 > - \beta \, | - 5/2 > \qquad \alpha = \sqrt{5}/\sqrt{6}$$

avec

$$| - > = \alpha \, | - 3/2 > - \beta \, | + 5/2 > \qquad \beta = 1/\sqrt{6}$$

Calculons l'actions des opérateurs J_Z, J_+ et J_-.

$$J_Z \, | + > = (3\alpha^2 - 5\beta^2) / 2 \, | + > = 5/6 \, | + >$$

$$J_Z \, | - > = - 5/6 \, | - >$$

$$J_+ \, | + > = \alpha \sqrt{5} \, | + 5/2 > + \beta \sqrt{5} \, | - 3/2 >$$

En projetant dans le doublet Γ_7, on obtient :

$$< + | J_+ | + > = 0$$

$$< - | J_+ | + > = - 2 \alpha \beta \sqrt{5} = - 5/3$$

soit, dans le doublet $J_+ \, | + > = - 5/3 \, | - >$

De même, on a : $J_- \, | - > = - 5/3 \, | + >$

Par contre, on a : $J_+ \, | - > = 2\sqrt{2} \, \alpha \, | - 1/2 >$

Dans le doublet, on a donc : $J_+ \, | - > = 0$

$$J_- \, | + > = 0$$

On voit alors que si l'on pose : $\vec{S} = -\frac{3}{5}\vec{J}$, on obtient :

$$S_Z \mid + > = -1/2 \mid + > \qquad S_Z \mid -> > = +1/2 \mid - >$$

$$S_+ \mid + > = \mid - > \qquad S_- \mid - > = \mid + >$$

Le système se comporte donc comme un spin 1/2 avec un facteur de bande négatif $g = -\frac{5}{3}$.

2/ -- SYMETRIE HEXAGONALE

L'état $J = 5/2$ se décompose en 3 doublets :

$$\mid \pm 1/2 >$$

$$\mid \pm 3/2 >$$

$$\mid \pm 5/2 >$$

Dans chaque doublet, on peut faire agir les opérateurs J_Z, J_+ et J_-.

- Doublet $\mid \pm 1/2 >$

$$J_Z \mid + 1/2 > = 1/2 \mid + 1/2 >$$

$$J_Z \mid - 1/2 > = -1/2 \mid - 1/2 >$$

$$J_+ \mid - 1/2 > = 3 \mid + 1/2 > \qquad J_+ \mid + 1/2 > = 0$$

$$J_- \mid + 1/2 > = 3 \mid - 1/2 > \qquad J_- \mid - 1/2 > = 0$$

- Doublet $\mid \pm 3/2 >$

$$J_Z \mid + 3/2 > = 3/2 \mid + 3/2 >$$

$$J_Z \mid - 3/2 > = -3/2 \mid - 3/2 >$$

$$J_+ \mid \pm 3/2 > = J_- \mid \pm 3/2 > = 0$$

- Doublet $| \pm 5/2 >$

$$J_z \, | + 5/2 > = 5/2 \, | + 5/2 >$$

$$J_z \, | - 5/2 > = - 5/2 \, | - 5/2 >$$

$$J_+ \, | \pm 5/2 > = J_- \, | \pm 5/2 > = 0$$

Ces trois doublets se comportent donc comme des spins avec des facteurs de Landé anisotropes :

Doublet	$\| \pm 1/2 >$	$\| \pm 3/2 >$	$\| \pm 5/2 >$
g	1	3	5
g	3	0	0

APPENDICE 3

PROPRIETE DU SINGULET DEFINIE PAR L'HAMILTONIEN

$$\mathcal{H} = g\mu_B \vec{H}\,\vec{S} + 2K\theta\ \vec{S}\,\vec{K}$$

1) Aimantation à 0°K

Les états du système peuvent être décrits par les états $|s, K\rangle$ ou s et K peuvent prendre les valeurs $\pm 1/2$, valeurs propres de S_z et K_z. L'aimantation à 0°K peut être obtenue simplement en diagonalisant l'Hamiltonien dans cette base en posant $\lambda = g\mu_B H$, on obtient :

$$\mathcal{H} = \lambda S_z + 2K\theta\ S_z K_z + K\theta\,(S^+ K^- + S^- K^+)$$

$$\text{soit } \mathcal{H} = 1/2 \times \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \end{array} \\ \begin{vmatrix} (\lambda + K\theta) & & & \\ & (\lambda - K\theta) & 2K\theta & \\ & 2K\theta & (-\lambda - K\theta) & \\ & & & (-\lambda + K\theta) \end{vmatrix} \end{array}$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit :

$$(\lambda - K\theta - s)(-\lambda - K\theta - s) - 4(K\theta)^2 = 0$$

$$s^2 + 2K\theta s - \lambda^2 - 3(K\theta)^2 = 0$$

$$\text{soit } s = -K\theta \pm \sqrt{(K\theta)^2 + \lambda^2 + 3(K\theta)^2}$$

L'énergie du fondamental est donc

$$E = -1/2\,(K\theta + \sqrt{\lambda^2 + (2K\theta)^2})$$

$$\text{et l'aimantation } M = -\frac{\partial E}{\partial H} = -g\mu_B \frac{\partial E}{\partial \lambda}$$

$$M = 1/2\ g\mu_B \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + (2K\theta)^2}} = 1/2\ g\mu_B \frac{g\mu_B H}{\sqrt{(g\mu_B H)^2 + (2K\theta)^2}}$$

2) Calcul de la susceptibilité à température finie

Les états propres en champ nul peuvent être définis à partir des vecteurs propres de $\vec{J} = \vec{S} + \vec{K}$

Soit $|J^2 , J_z>$: $|1,1> = |+,+>$ $|1,0> = 1/\sqrt{2}\ (|+,-> + |-,+>)$

$|1,-1> = |-,->$ $|0,0> = 1/\sqrt{2}\ (|+,-> - |-,+>)$

L'Hamiltonien peut alors s'écrire (avec $\lambda = g\mu_B H$) :

$$= \lambda S_z + K\theta\ (J^2 - S^2 - K^2) = \lambda S_z + K\theta\ (J^2 - \frac{3}{2})$$

Le terme λS_z peut être traité en perturbation car λ est aussi petit que l'on veut. Les énergies au 2ème ordre sont alors données par :

$$E(0,0) = -3/2\ K\theta + \lambda^2 \frac{|<0,0|\ S_z|\ 1,0>|^2}{E(0,0) - E(1,0)} = -3/2\ K\theta - \frac{\lambda^2}{8\ K\theta} + O(\lambda^3)$$

$$E(1,0) = +1/2\ K\theta + \lambda^2 \frac{|<1,0|\ S_z|\ 0,0>|^2}{E(1,0) - E(0,0)} = 1/2\ K\theta + \frac{\lambda^2}{8\ K\theta} + O(\lambda^3)$$

$$E(1,-1) = 1/2\ K\theta - 1/2\ \lambda + O(\lambda^3)$$

$$E(1,+1) = 1/2\ K\theta + 1/2\ \lambda + O(\lambda^3)$$

L'aimantation se calcule alors dans chaque état :

$$M = -g\mu_B \frac{\partial E}{\partial \lambda}$$

$$M(0,0) = \lambda \frac{g\mu_B}{4\ K\theta}$$

$$M(1,0) = -\lambda \frac{g\mu_B}{4\ K\theta}$$

$$M(1,-1) = 1/2\ g\mu_B$$

$$M(1,1) = -1/2\ g\mu_B$$

Les probabilités d'occupation étant de la forme :

$$P = 1/Z \exp(-E/KT)$$

l'aimantation totale sera, au premier ordre en λ

$$M = \frac{1/2\ g\mu_B}{Z}\left[\frac{\lambda}{K\theta}\left(\exp(+\frac{3\theta}{2T}) - \exp(-\frac{\theta}{2T})\right) + \exp(-\frac{\theta}{2T} + \frac{\lambda}{2KT}) - \exp(-\frac{\theta}{2T} - \frac{\lambda}{2KT})\right]$$

$$M = \frac{g\mu_B}{2\ Z}\left[\frac{\lambda}{K\theta}\left(\exp(\frac{3\theta}{2T}) - \exp(-\frac{\theta}{2T})\right) + \frac{\lambda}{KT}\ \exp\ (-\frac{\theta}{2T})\right]$$

d'autre part Z se calcule, au 1er ordre en λ

$$Z = \exp\ (\frac{3\theta}{2T}) + \exp\ (-\frac{\theta}{2T}) + \exp\ (-\frac{\theta}{2T} + \frac{\lambda}{2T}) + \exp\ (-\frac{\theta}{2T} - \frac{\lambda}{2T})$$

$$Z = \exp\ (\frac{3\theta}{2T}) + 3\ \exp(-\frac{\theta}{2T})$$

On peut alors calculer $\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = g\mu_B \frac{\partial M}{\partial \lambda}$

En posant $x = \theta/2T$, on obtient :

$$\chi = (1/2\ g\mu_B)^2 \frac{\frac{1}{K\theta}(e^{3x} - e^{-x}) + \frac{2}{KT}(e^{-x})}{e^{3x} + 3\ e^{x}}$$

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\theta}\ \frac{e^{4x} + 4x - 1}{e^{4x} + 3} = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\theta}\ x\ f\ (x)$$

à basse température on obtient une susceptibilité qui tend vers une limite finie.

En effet, si $x \to \infty$,

$$\chi_o = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\ \theta} = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ K\ \theta}$$

à haute température ($x \to o$) on obtient :

$$\chi = \chi_o \frac{1 + 4x + 4x - 1}{4} = 2\ x\ \chi_o$$

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ KT} = \frac{(1/2\ g\mu_B)^2}{KT}$$

2) Calcul de la susceptibilité à température finie

Les états propres en champ nul peuvent être définis à partir des vecteurs propres de $\vec{J} = \vec{S} + \vec{K}$

Soit $|J^2 , J_z>$: $|1,1> = |+,+>$ $|1,0> = 1/\sqrt{2}\ (|+,-> + |-,+>)$

$|1,-1> = |-,->$ $|0,0> = 1/\sqrt{2}\ (|+,-> - |-,+>)$

L'Hamiltonien peut alors s'écrire (avec $\lambda = g\mu_B H$) :

$$= \lambda S_z + K\theta\ (J^2 - S^2 - K^2) = \lambda S_z + K\theta\ (J^2 - \frac{3}{2})$$

Le terme λS_z peut être traité en perturbation car λ est aussi petit que l'on veut. Les énergies au 2ème ordre sont alors données par :

$$E(0,0) = -3/2\ K\theta + \lambda^2 \frac{|<0,0|\ S_z|\ 1,0>|^2}{E(0,0) - E(1,0)} = -3/2\ K\theta - \frac{\lambda^2}{8\ K\theta} + O(\lambda^3)$$

$$E(1,0) = +1/2\ K\theta + \lambda^2 \frac{|<1,0|\ S_z|\ 0,0>|^2}{E(1,0) - E(0,0)} = 1/2\ K\theta + \frac{\lambda^2}{8\ K\theta} + O(\lambda^3)$$

$$E(1,-1) = 1/2\ K\theta - 1/2\ \lambda + O(\lambda^3)$$

$$E(1,+1) = 1/2\ K\theta + 1/2\ \lambda + O(\lambda^3)$$

L'aimantation se calcule alors dans chaque état :

$$M = -g\mu_B \frac{\partial E}{\partial \lambda}$$

$$M(0,0) = \lambda \frac{g\mu_B}{4\ K\theta}$$

$$M(1,0) = -\lambda \frac{g\mu_B}{4\ K\theta}$$

$$M(1,-1) = 1/2\ g\mu_B$$

$$M(1,1) = -1/2\ g\mu_B$$

Les probabilités d'occupation étant de la forme :

$$P = 1/Z \exp(-E/KT)$$

l'aimantation totale sera, au premier ordre en λ

$$M = \frac{1/2\ g\mu_B}{Z}\left[\frac{\lambda}{K\theta}\left(\exp\left(+\frac{3\theta}{2T}\right) - \exp\left(-\frac{\theta}{2T}\right)\right) + \exp\left(-\frac{\theta}{2T} + \frac{\lambda}{2KT}\right) - \exp\left(-\frac{\theta}{2T} - \frac{\lambda}{2KT}\right)\right]$$

$$M = \frac{g\mu_B}{2\ Z}\left[\frac{\lambda}{K\theta}\left(\exp\left(\frac{3\theta}{2T}\right) - \exp\left(-\frac{\theta}{2T}\right)\right) + \frac{\lambda}{KT}\ \exp\ \left(-\frac{\theta}{2T}\right)\right]$$

d'autre part Z se calcule, au 1er ordre en λ

$$Z = \exp\left(\frac{3\theta}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{\theta}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{\theta}{2T} + \frac{\lambda}{2T}\right) + \exp\left(-\frac{\theta}{2T} - \frac{\lambda}{2T}\right)$$

$$Z = \exp\left(\frac{3\theta}{2T}\right) + 3\exp\left(-\frac{\theta}{2T}\right)$$

On peut alors calculer $\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = g\mu_B \frac{\partial M}{\partial \lambda}$

En posant $x = \theta/2T$, on obtient :

$$\chi = (1/2\ g\mu_B)^2 \frac{\frac{1}{K\theta}(e^{3x} - e^{-x}) + \frac{2}{KT}(e^{-x})}{e^{3x} + 3\ e^{x}}$$

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\theta}\ \frac{e^{4x} + 4x - 1}{e^{4x} + 3} = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\theta}\ x\ f\ (x)$$

à basse température on obtient une susceptibilité qui tend vers une limite finie.

En effet, si $x \to \infty$,

$$\chi_o = \frac{(g\mu_B)^2}{4\ K\ \theta} = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ K\ \theta}$$

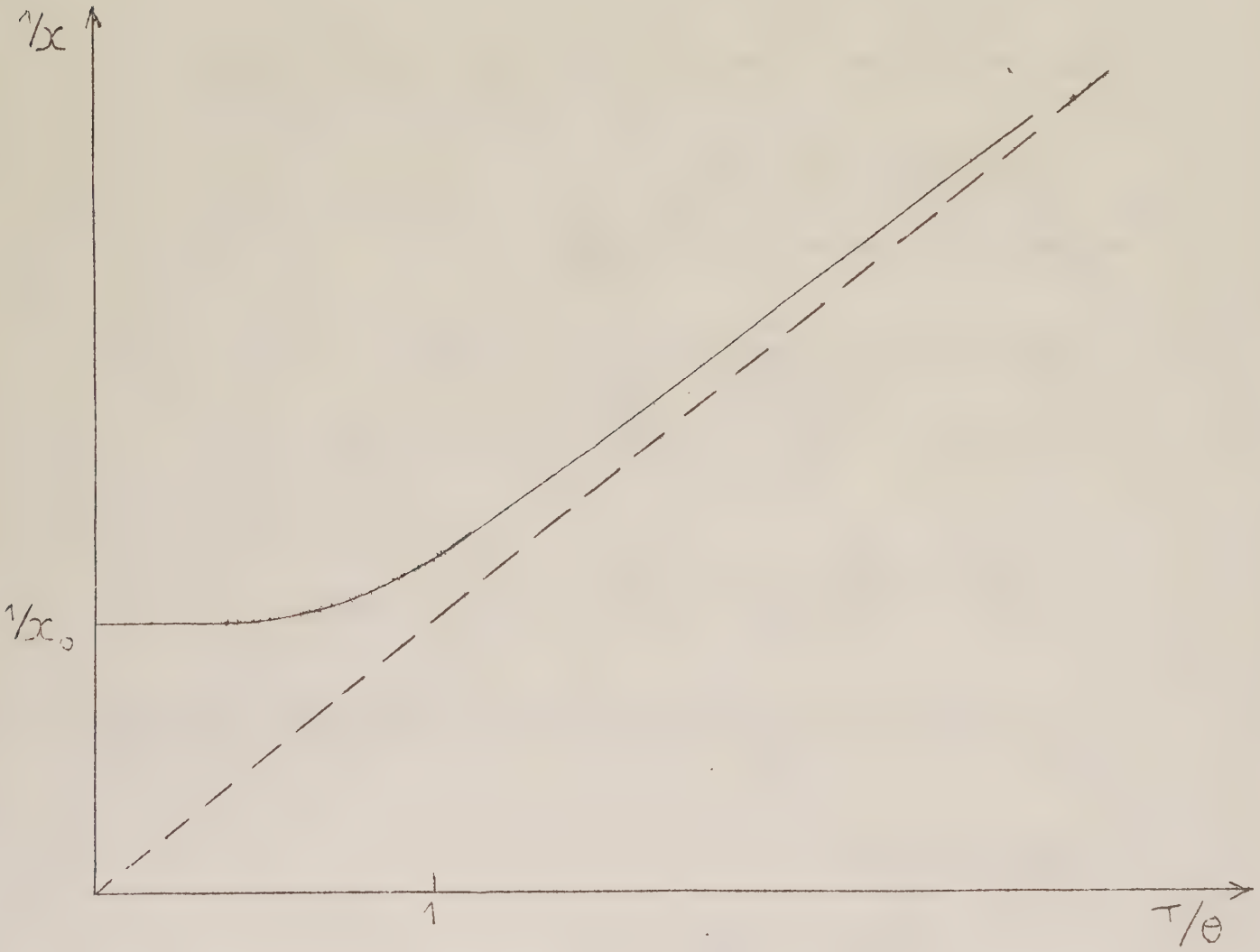
à haute température ($x \to o$) on obtient :

$$\chi = \chi_o \frac{1 + 4x + 4x - 1}{4} = 2\ x\ \chi_o$$

$$\chi = \frac{\mu^2_{eff}}{3\ KT} = \frac{(1/2\ g\mu_B)^2}{KT}$$

On obtient donc bien, à haute température, la susceptibilité de Curie d'un spin 1/2. La figure donne $1/\chi$ en fonction de T/θ . La courbe en pointillé représente la susceptibilité de Curie.

On voit que le résultat s'éloigne d'une susceptibilité de Curie-Weiss, ce qui oblige à redéfinir T_K à partir de θ, pour chaque température (chap.I).



REFERENCES

1) U.FANO, Rev.Mod.Phys.29 74 (1957).

2) M.FERENTZ, N.ROZENZWEIG, Argonne Nat.Lab.report.N° 5324.

3) R.J.BLIN STOYLE et M A GRACE, Handbuch der Phys.42 555 (Springer Berlin).

4) B.CAROLI, J.Phys.Chem.Solids 28 1427 (1967).

5) Thèse J.FLOUQUET Orsay (non publiée).

6) Thèse O.TAURIAN Orsay (non publiée).

7) J.FRIEDEL Nuovo Cimento 7 (sup.2) 287 (1958).

8) P.W.ANDERSON, Phys.rev. 124 41 (1961).

9) J.R.SCHRIEFFER, P.A.WOLF, Phys.Rev. 149 491 (1966).

10) J.KONDO, Sol stat phys Academic press New York (1969).

11) K.YOSIDA, A.OKIJI, Progr.Theoret.Phys.34 505 (1964).

12) G.TOULOUSE et P.PFEUTY. Presse universitaire (Grenoble)

13) YOSIDA , Proceedings of bT 12, Academic Press of Japan (1971)

14) ISHII Progress of th.phys. 43 578 (1970).

15) J.FLOUQUET, W.D.BREWER, Physica Scripta 11 199 (1975).

16) COQBLIN, SCHRIEFFER, Phys.Rev 185 847 (1969).

17) KS KRANE, C E OLSEN, W A STEYERT, Nuclear Physics A 197 352 (1972)

18) J.FLOUQUET, Ann.Phys.8, 5 (1973,74).

19) Thèse J.SANCHEZ,Orsay (non publié).

20) J.SANCHEZ (à paraitre).

21) W.FELSCH, K.WINZER, G.v.MINIIGERODE Z.Phys.B 21 151 (1975)

22) H.de WAARD, Physica Scripta Vol 11 157 (1975).
H.BERNAS, Physica Scripta Vol 11 167 (1975).

23) L.J.TAO, D.DAVIDOV, R.ORBACH, E.P.CHOCK, Phys.rev.B 4 5 (1971).

24) Thèse SPANJARD Orsay (1971)

25) A.BENOIT, J.FLOUQUET, J.SANCHEZ, Phys.rev. B 9, 1092 (1974).

26) G.M.KALVINS, G.K.SHENOY, B D DUNLAP, les éléments de terres rares, Vol 11, 477, édition du CNRS (1970).

27) P.E.RIDER, K.A. GSEHNEIDER, J.R. and O.C. Mac MASTERS, A.I.M.E. 233, 1488 (1965).

28) J.M.MIGNOT, Thèse Grenoble (1975).
G.FROSSATI, J.M.MIGNOT, D.THOULOUZE, R.TOURNIER, Phys.rev.lett. vol 36, 4, 203 (1976).

29) R.J.CHAMPEAU, J.J.MICHEL, H.WALTHER.

30) H.BERNAS, M.O.RUAULT, B.JOUFFREY, Phys.rev lett 27 859 (1971)

31) F T HEDGCOCK, B.PETRIE, can Journ.of Phys.48 1283 (1970)

32) L.J.TAO, D.DAVIDOV, R.ORBACH, E.P.CHOCK, Phys rev B 4, 5 (1971).

33) J.BOES, A.J.Van Dam, A.BIJVOET, Phys Let, 28 A 101 (1968).

34) A.P.MURANI, Sol stat comm, 12 295 (1973).

35) F.GONZALEZ-JIMENEZ, P.IMBERT, Sol stat comm 13 85 (1973).

36) G.FROSSATI, J.M.MIGNOT, D.THOULOUZE, and R.TOURNIER, Phys.REv. lett.36 203 (1976)

37) N.R.STEENBERG, Phys.Rev.95 982 (1954).

38) G.WILLIAMS, L.L.HIRST, Phys.rev.185 407 (1969).

39) HIRST. Phys.Kondens Mater 11 255 (1970)

40) B.CORNUT, B.COQBLIN, Phys.rev.B 5 4541 (1972).
Thèse CORNUT Grenoble.

41) E.BORCHI, S.De GENNARO, Phys.Lett 43 A 234 (1973).
S.DE GENNARO, E.BORCHI, Phys.rev.lett 30 377 (1973).

42) S.De GENNARO, E.BORCHI, Phys.stat sol.58 219 (1973).

43) E.BORCHI, S.De GENNERO, Phys.rev B 9 209 (1974).

44) F.E.MARAUZANA, Phys.rev Let 25 239 (1970).

45) A.BLANDIN, Colloque CNRS n° 180 p 579 (1969).

46) A.S.EDELSTEIN, Phys let 27 A 614 (1968).

47) T.SUGAWARA, H.EGUCHI, J.Phys.Soc.Jap.21 725 (1966) et 20 618 (1965)

48) J.J.WOLLAN et D.K.FINNEMORE, Phys.let.33 A 299 (1970).

49) D.GROBMAN, Journal of app.phys.42 1456 (1971).

50) H.V.CULBERT, A.S.EDELSTEIN, Sol Stat com.15 1633 (1974).

51) T.SUGAWARA, H.EGUCHI, J.phys.soc.Jap. 23 965 (1967).

52) E.UMLAUF, J.SCHNEIDER, R.MEIER, Journal of low temp.phys. 5 191 (1971).

53) A.S.EDELSTEIN, Phys rev let 20 1348 (1968).

54) A.S.EDELSTEIN, L.R.WINDMILLER, J.B.KETTERSON, G.W.GRABTREE, S.P.BOWEN, Phys rev let. 26 516 (1971).

55) T.SUGAWARA, H.EGUCHI, J.Phys soc.Jap. 26 1322 (1969).

56) A.A.ABRIKOSOV, L.P.GOR'KOV, Zh.Eksp,Teor.Fiz 39 1781 (1960). Sov.Phys.JETP 12 1243 (1961).

57) J.ZITTARZ, E.MULLER-HARTMANN, Z.Physik, 232 11 (1970). E.MULLER-HARTMANN, J.ZITTARZ, Z.Physik, 234 58 (1970). J.ZITTARZ, Z.Physik, 237 419 (1970).

58) E.MULLER-HARTMANN, J.ZITTARZ, Phys rev let 26 428 (1971)

59) E.MULLER-HARTMANN, J.ZITTARZ, Sol stat com. 11 401 (1972)

60) H.JONES, O.FISCHER, G.BONGI, A.TREYVAND. Sol.Stat Comm 10 927 (1972)

61) M.B.MAPLE, Ph.D.Thesis, Université of California, San Diego(1969

62) M.B.MAPLE, W.A.FERTIG, A.C.MOTA, L.E.DELONG, D.WOHLLEBEN, R.FITZGERALD, Sol Stat com 11 829 (1972).

63) C.A.LUENGO, M.B.MAPLE, W.A.FERTIG, Sol stat com 11 1445 (1972).

64) T.F.SMITH, Phys.rev let 17 386 (1966).

65) M.B.MAPLE, T.F. SMITH sol stat comm 7 515 (1969).

66) M.B.MAPLE,KA NG SOO KIM Phys.rev let 23 118 (1969).

67) M.B.MAPLE, J.WITTIG, K.S.KIM, Phys.rev let 23 1375 (1969).

68) K.S.KIM, M.B.MAPLE, Phys.rev. B 2 4696 (1970).

69) W.GEY, E.UMLAUF Z Phys. 242 241 (1971).

70) B.COQBLIN, M.B.MAPLE, G.TOULOUSE, Intern.J.Magnetism 1 333(1971)

71) G.TOULOUSE, B.COQBLIN, sol stat com 7 853 (1969).

72) C.F.RATTO, A.BLANDIN, Phys.rev 156 513 (1967).

73) D.R.HAMANN, Phys.rev 158 570 (1967).

74) S.ORTEGA, M.ROTH, C.RIZUTTO, MB MAPLE, Sol stat com 13 5 (1973).

75) J.C.HUBER, W.A.FERTIG, M B MAPLE sol stat com 15 453 (1974).

76) O.PENIA, F.MEUNIER, Solid State Comm 14 1087 (1974).

77) F.MEUNIER, S.ORTEGA, O.PENA, M.ROTH, B.COQBLIN, sol stat com 14 1091 (1974).

78) J.C.HUBER, BROOKS, WOHLLEBEN, M.B.MAPLE. A paraitre.

79) C.A. LUENGO, J.C.HUBER, M.B.MAPLE, M.ROTH, Phys.rev.lett 32,54 (1974).

80) O.PENA, à paraitre.

81) A.BENOIT, J.FLOUQUET, J.SANCHEZ, sol stat com 13 1581 (1973).

82) A.BENOIT, R.DELAPLACE, J.FLOUQUET, Phys.rev let 32 222 (1974).

83) A.BENOIT, J.FLOUQUET, J.SANCHEZ, cours école d'été Mt St Odile sept 1975 (non publié).

84) M.ALI, W.D.BREWER, E.KLEIN, A.BENOIT, J.FLOUQUET, O.TAURIAN, J.C.GALLOP, Phys rev 10 4659 (1974).

85) J.BLOCK, D.A..SHIRLEY, N.J.STONE, Phys.rev 143 78 (1966).

86) J.J.HUNTZIGER, D.A.SHIRLEY, Phys rev 2 4420 (1970).

87) R.A.FISCHER, E.W.HORNUNG, G.E.BRODALE, W.F.GIANQUE, J.chem. Phys. 58 5584 (1973).

88) O. E. VILCHES, J.C.WHEATLEY, Rev.Sci.Instrum.37 819 (1966).